

Органические гидротриоксиды

В.В.Шерешовец, С.Л.Хурсан, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, просп. Октября, 71, факс (347) 235–6066*

Башкирский государственный университет

450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32, факс (347) 233–1677

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, факс (383) 335–4752

Обобщены результаты исследования закономерностей синтеза, строения, термохимии и окислительных свойств органических гидротриоксидов. Особое внимание уделено анализу реакций термического и каталитического распада ROOOH, генерации свободных радикалов и синглетного кислорода. Затронуты также вопросы, касающиеся механизмов образования и распада органических гидротриоксидов.

Библиография — 154 ссылки.

Оглавление

I. Введение	123
II. Получение гидротриоксидов	125
III. Строение, термохимия и спектроскопия	126
IV. Механизм образования органических гидротриоксидов	131
V. Распад гидротриоксидов	133
VI. Механизм термического разложения гидротриоксидов	140
VII. Органические гидротриоксиды как окислительные реагенты	142

I. Введение

В последние десятилетия получила развитие химия триоксидов — соединений, содержащих в своем составе фрагмент $-\text{O}-\text{O}-\text{O}-$.^{1–5} К ним относятся триоксид водорода HOOOH, органические гидротриоксиды ROOOH, диалкил- и диарилтриоксиды ROOOR. Первичные озониды (1,2,3-триоксоланы) и трансаннулярные озониды можно рассматривать как циклические аналоги диалкил- и диарилтриоксидов. К триоксидам относятся озониды фосфитов, например

$(\text{RO})_3\text{PO}_3$, комплексы озона с аценами $\text{ArX}\cdot\text{O}_3$, озониды щелочных металлов и аммония.

Номенклатура соединений общей формулы $\text{RO}_n\text{R}'$ пока еще не устоялась. В случае $n = 2$ данная формула соответствует классу пероксидов, простейший из которых — пероксид или диоксид водорода HOOH. Удлинение кислородной цепочки еще на один атом приводит к соединению HOOOH, которое по аналогии следует называть «триоксидом водорода». При замещении атомов H на органические радикалы мы последовательно получаем «гидротриоксиды» (ГТО) ROOOH и «триоксиды» ROOOR. В процессе радикально-цепного окисления органических соединений на стадии квадратичного обрыва цепи окисления, которую ведут пероксильные радикалы $\text{ROO}\cdot$, образуются соединения RO_4R , называемые «тетраоксидами». Гидротриоксиды различных классов органических соединений общей формулы ROOOH, по-видимому, следует называть по аналогии с гидропероксидами ROOH. Например, термин «ацилгидротриоксиды» относится к гидротриоксидам альдегидов.

В данном обзоре анализируются публикации, касающиеся ГТО: их получения, строения, распада, а также использования для окисления органических соединений. Последний обзор⁴ на эту тему был опубликован Плещиничаром в 1992 г. С тех появилось немало оригинальных работ, в которых затронуты самые разнообразные аспекты химии ГТО, получены новые количественные данные об их строении и реакционной способности. Прогресс в изучении ГТО диктует необходимость обобщения этих данных, уточнения или даже пересмотра некоторых положений обзора⁴ (например,

В.В.Шерешовец. Доктор химических наук, профессор, до 2000 г. зам. директора ИОХ УНЦ РАН, заведующий лабораторией окислительных процессов.

С.Л.Хурсан. Доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и химической экологии БашГУ. Телефон: (347) 223–6727, e-mail: khursanSL@bsu.bashedu.ru

В.Д.Комиссаров. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же кафедрой.

Г.А.Толстиков. Академик, директор НИОХ СО РАН.

Телефон: (383) 234–3850, e-mail: gtolstik@nioch.nsc.ru

Область научных интересов авторов: кинетика и механизмы химических реакций, процессы окисления озонем, синглетным кислородом, пероксидами; разработка новых методов в органической химии.

Дата поступления 28 сентября 2000 г.

эффективности генерирования $^1\text{O}_2$ при распаде ГТО). Кроме того, в настоящем обзоре подробно рассмотрены кинетические закономерности синтеза ROOOH , синтез ROOOH на поверхности, термохимия ГТО и родственных соединений, радикальный и каталитический распад ГТО, применение ГТО в качестве окислительных реагентов в реакциях с непредельными, а также P-, N- и S-содержащими органическими соединениями; дана полная информация о кинетических закономерностях термического разложения ГТО; сделан критический анализ эффективности генерации синглетного кислорода при термораспаде ROOOH .

В обзоре⁴ эти проблемы не были затронуты вовсе или были только обозначены.

Наконец, следует отметить, что в обзоре⁴ неполно освещены работы отечественных исследователей. Поэтому мы сочли необходимым рассмотреть в данном обзоре не только работы последних восьми лет, но и некоторые работы, опубликованные до 1992 г.

В течение ряда лет ГТО рассматривались лишь в качестве гипотетических лабильных интермедиатов в рамках изучения механизма озонирования насыщенных органических соединений. Однако после того, как было обнаружено, что гидротриоксиды стабильны при пониженных температурах, химия ГТО стала интенсивно развиваться. Были разработаны методические приемы синтеза, позволяющие достигать высоких (до $\sim 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) концентраций ГТО. Органические ГТО оказались весьма эффективными окислительными реагентами в реакциях с различными органическими субстратами и удобными химическими источниками синглетного кислорода в органических средах.

Гипотеза об образовании ROOOH в качестве интермедиатов озонирования ряда органических соединений RH была впервые независимо предложена Прайсом и Тумоло,⁶ а также Вайтом и Бэйли⁷ для объяснения результатов, полученных при изучении реакций озона с простыми эфирами⁶ и ароматическими альдегидами.⁷ Эта гипотеза достаточно быстро получила признание и была использована в появившихся практически одновременно работах по озонированию насыщенных углеводов,^{8–10} спиртов,⁹ ацеталей¹¹ и силанов.¹²

Первые убедительные экспериментальные доказательства существования ГТО были получены Мюрреем и соавт.^{13–15} Они установили, что в процессе низкотемпературного озонирования бензальдегида, 2-метилтетрагидрофурана и изопропилметилового эфира в реакционной среде накапливаются нестабильные соединения пероксидного типа (соответственно **1a**, **2**, **3a** (табл. 1)), в спектре ЯМР ^1H которых присутствует сигнал с химическим сдвигом 13.1 м.д, относящийся к протону группы OOOH .

Метод ЯМР ^1H стал впоследствии основным методом идентификации и количественного определения ГТО в растворе. В табл. 1 представлены полученные к настоящему времени гидротриоксиды ароматических альдегидов, простых эфиров, линейных и циклических ацеталей, спиртов и кетонов, в табл. 2 — гидротриоксиды углеводов. Органические соединения других элементов подгруппы углерода при окислении озоном также образуют гидротриоксиды. Зафиксированы ГТО соединений кремния и германия (табл. 3). Предполагают,³⁶ что ГТО являются лабильными промежуточными соединениями при озонировании станнанов, хотя их образование из оловоорганических соединений пока не обнаружено.

Таблица 1. Гидротриоксиды ароматических альдегидов, простых эфиров, линейных и циклических ацеталей, спиртов и кетонов.

Формула	Соединение	R ¹	R ²	Ссылки
	1a	H		15, 16
	1b	2-Cl		16
	1c	3-Cl		16
	1d	4-Cl		16
	1e	2-F		16
	1f	4-OMe		16
	2			15
	3a	Me	Me	13
	3b	Ph	Me	17
	3c	4-MeC ₆ H ₄	Me	17
	3d	4-MeOC ₆ H ₄	Me	17
	3e	4-FC ₆ H ₄	Me	17
	3f	4-ClC ₆ H ₄	Me	17
	3g	4-BrC ₆ H ₄	Me	17
	3h	H	Et	18
	3i	Ph	Et	17
	3j	4-MeC ₆ H ₄	Et	17
	3k	4-ClC ₆ H ₄	Et	17
	3l	4-BrC ₆ H ₄	Et	17
	3m	Me	Pr ⁱ	16
	4a	Me	Me	19, 20
	4b	Ph	Me	19, 20
	4c	3-MeC ₆ H ₄	Me	19, 20
	4d	4-MeOC ₆ H ₄	Me	19, 20
	4e	4-FC ₆ H ₄	Me	19, 20
	4f	4-ClC ₆ H ₄	Me	19, 20
	4g	4-BrC ₆ H ₄	Me	19, 20
	4h	Me	Et	19–21
	4i	Ph	Et	19, 20
	5a	H		22, 23
	5b	Me		23
	5c	Pr ⁿ		18
	5d	Ph		19, 20, 22
	5e	4-MeC ₆ H ₄		19, 20
	5f	3-ClC ₆ H ₄		19, 20
	6a	H	H	18
	6b	Me	H	18, 24, 25
	6c	CH ₂ Cl	H	26
	6d	Et	H	26
	6e	Pr ⁿ	H	26
	6f	Me	Me	18, 26
	6g	CH ₂ OH	Me	26
	6h	Et	Me	26
	6i	MeCHON	Me	26
	6j	CH ₂ CH ₂ OH	Me	26
	6k	Ph	Me	17
	7a	Me		27
	7b	Pr ⁿ		27

Таблица 2. Гидротриоксиды углеводородов.

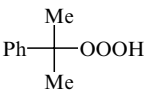
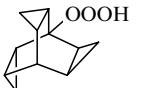
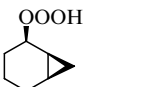
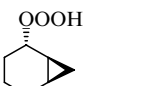
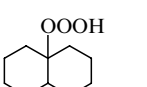
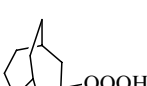
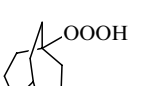
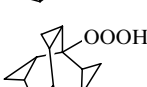
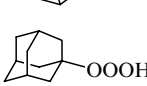
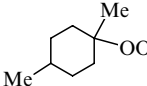
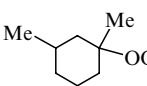
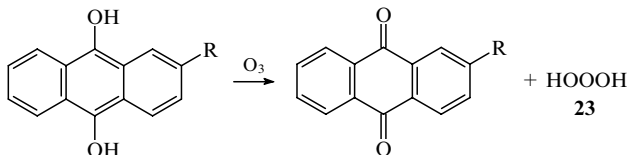
Формула	Соединение	Ссылки
	8	28, 29
	9	30
	10a	30
	10b	30
	11	18, 31
	12	30
	13	30
	14	30
	15	18, 31, 32
	16	18, 31
	17	18, 31
Ph_3COOOH	18	18, 31
$\text{EtMe}_2\text{COOOH}$	19	18, 31

Таблица 3. Гидротриоксиды элементоорганических соединений.

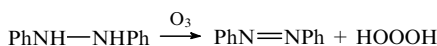
Формула	Соединение	R	Ссылки
	20a	H	33, 34
	20b	4-Me	33
	20c	4-MeO	33
	20d	4-Cl	33
R ₃ SiOOH	21a	Et	35, 36
	21b	Bu ⁿ	37
Et ₃ GeOOH	22		36

II. Получение гидротриоксидов

Методы получения простейшего триоксида — HOONO (**23**) — предложены сравнительно недавно. Триоксид водорода (**23**) образуется при окислении озонном (-78°C , ацетон- d_6 или метилацетат) 9,10-дигидроксиантрацена, 2-этил-9,10-дигидроксиантрацена или гидразобензола.³⁴



R = H, Et.



Триоксид водорода (**23**) получается также при распаде гидротриоксидов силанов.^{33, 34}

Методика, используемая для синтеза ГТО, перечисленных в табл. 1–3, весьма проста и практически одинакова для всех ROOON. Через жидкий субстрат RH или его раствор барботируют при пониженной температуре ($-20 \div -78^\circ\text{C}$) охлажденную газовую смесь $\text{O}_3 - \text{O}_2$ или $\text{O}_3 - \text{N}_2$. По окончании реакции непрореагировавший озон удаляют путем продувания воздуха или (при необходимости) инертного газа, после чего методом ЯМР определяют содержание ГТО в растворе. Выход ROOON на израсходованный RH зависит от строения субстрата и колеблется от 1–2% для гидротриоксида (8), полученного из кумола, до 70–90% для гидротриоксидов ацеталей, спиртов и силанов.

В некоторых случаях используют модифицированный метод синтеза ГТО — озонирование органических соединений на поверхности силикагеля («сухое» озонирование).^{18, 31, 32, 38, 39} Этим методом получены гидротриоксиды углеводов **11**, **15–19**, которые не образуются в условиях жидкофазного озонирования.^{18, 31, 32} Высокополярная поверхность силикагеля стабилизирует ионные интермедиаты озонирования, что благоприятствует образованию ROOOH даже в случае неактивированных углеводов. Можно предположить, что метод «сухого» озонирования будет приемлем для синтеза и других ГТО, которые недоступны при жидкофазном озонировании.

Для ГТО $3m$,¹⁶ $4h$,²¹ $6d$,²⁵ $6f$ ¹⁶ и $7b$ ²⁷ изучена кинетика образования. При достаточно низких температурах, когда термическим распадом ГТО можно пренебречь, кинетические кривые накопления ГТО имеют вид кривых с насыщением, т.е. с ростом конверсии происходит падение выхода ROOON (α) в расчете на израсходованный озон. В качестве меры глубины протекания реакции используют количество поглощенного озона $\Delta(O_3)$, выход рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{[\text{ROOOH}]}{\Delta(\text{O}_3)}.$$

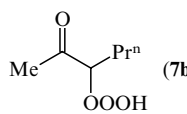
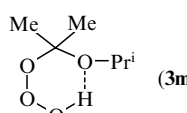
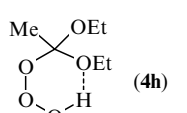
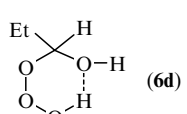
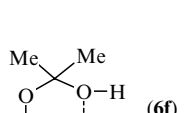
Выход в расчете на израсходованный озон (α_0) получают экстраполяцией α к начальному моменту времени ($\Delta(O_3) = 0$).

В табл. 4 приведены α_0 для некоторых ГТО. Уменьшение выхода с увеличением глубины реакции объясняют расходом ГТО в реакции с озоном.



Определены константы скорости первой (k_1) и второй (k_2) стадий реакции озонирования 1,1-диэтоксиэтана при -60 и -80°C :²¹ $k_1 = 6.8 \cdot 10^{-4}$ и $2.5 \cdot 10^{-5}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$; $k_2 = 3.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.2 \cdot 10^{-4}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ соответственно.

Таблица 4. Выходы (α_0) гидротриоксидов в расчете на израсходованный озон.

Соединение	Температура, °C	α_0 , моль · моль ⁻¹	Ссылки
 (7b)	–60	0.5	27
 (3m)	–78	0.45	16
 (4h)	–78	0.51	21
	–60	0.45	21
 (6d)	–98	0.90	25
	–78	0.80	25
	–50	0.20	25
 (6f)	–78	0.98	16
	–40	0.80	16

III. Строение, термохимия и спектроскопия

1. Строение

а. Равновесная геометрия гидротриоксидов

Ввиду отсутствия экспериментальных данных пространственная структура ГТО была установлена только на основании полумпирических (ЕНТ, CNDO/2, MINDO/3,

AM1)^{40–43} и неэмпирических^{33,44–54} квантово-химических расчетов.

Расчеты *ab initio* равновесной структуры НОООН проводили на самых разных уровнях теории: от базиса STO-2G в однопериодическом приближении до TZP-базисов с включением диффузных функций и интенсивным учетом электронной корреляции. Расчеты проводили как с частичной,^{44–48,50} так и с полной оптимизацией геометрии молекулы.^{33,49,51,52,54} Результаты расчетов полностью оптимизированных структур НОООН, а также Н₃СОООН и Н₃SiОООН⁵³ приведены в табл. 5 и 6.

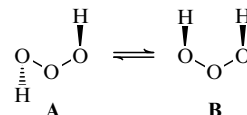
Из приведенных в табл. 5 и 6 данных видно, что гидротриоксиды имеют характерные особенности строения.

1. Расстояние $r(\text{O}—\text{O})$ в триоксидах близко к $r(\text{O}—\text{O})$ в пероксидах. В работе⁴⁶ отмечено, что длина связи $\text{O}—\text{O}$ может быть с удовлетворительной точностью рассчитана по эмпирическому уравнению Полинга

$$r_e = r_e^s - \alpha \ln(n), \quad (1)$$

где r_e — равновесная длина связи (Å); r_e^s — равновесная длина связи, имеющей порядок, равный единице; $\alpha = 0.351 \text{ Å}$ — эмпирическая константа; n — порядок связи. Результаты расчетов в базисе 4-31G показывают, что в полиоксидах $r(\text{O}—\text{O}) \approx 1.41–1.44 \text{ Å}$. Связь $\text{O}—\text{O}$ в НОООН на $0.03–0.04 \text{ Å}$ короче, чем в НООН. Аналогичная тенденция изменения длины связи $\text{O}—\text{O}$ прослеживается для пар Н₃СОООН/Н₃СООН и Н₃SiОООН/Н₃SiООН⁵⁴ и носит, по-видимому, общий характер.

2. Торсионный (двугранный) угол φ в ГТО характеризует положение атомов-заместителей относительно плоскости, образуемой тремя атомами кислорода. По данным наиболее сложных расчетов $\varphi \approx 75–80^\circ$ (см.^{49,54}). Найдено, что триоксид водорода (23) существует в двух устойчивых конформациях — *анти* (А) и *син* (В), различающихся положением атомов Н относительно триоксидной плоскости.

**Таблица 5.** Неэмпирические расчеты равновесной геометрии и общей энергии НОООН.

Базис	$r(\text{HO})$, Å	$r(\text{OO})$, Å	$\theta(\text{HOO})$, град	$\theta(\text{OOO})$, град	φ , град	E_{total}	Ссылки
RHF/STO-3G	1.002	1.392	102.5	105.9	84.2	–222.58049	49
RHF/4-31G	0.959	1.437	103.6	106.0	83.5	–225.21862	49
RHF/6-31G	0.958	1.432	104.1	106.5	83.9	–225.44304	33
RHF/6-31G*	0.953	1.373	103.2	107.2	80.1	–225.53362	49
RHF/6-31G**	0.949	1.373	103.5	107.4	80.8	–225.54584	51
MP2/4-31G	0.992	1.539	99.6	104.4	78.3	–225.62077	49
MP2/6-31G*	0.980	1.442	100.3	106.1	78.5	–226.09075	49
MP2/6-31 + G*	0.982	1.445	100.8	106.4	79.6	–226.10273	52
MP2/6-31G**	0.972	1.441	100.2	106.2	78.7	–226.11275	51

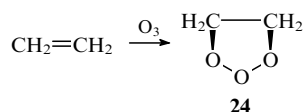
Примечание. Здесь и далее E_{total} в единицах Хартри.

Таблица 6. Неэмпирические расчеты⁵⁴ равновесных геометрий и общих энергий гидротриоксидов Н₃СОООН и Н₃SiОООН.

Базис	$r(\text{XO})$, Å	$r(\text{XOO})$, Å	$r(\text{OOH})$, Å	$r(\text{OH})$, Å	$\theta(\text{OOH})$, град	$\theta(\text{OOO})$, град	$\theta(\text{XOO})$, град	$\varphi(\text{HXOO})$, град	$\varphi(\text{XOOO})$, град	$\varphi(\text{OOOH})$, град	E_{total}
<i>Соединение Н₃СОООН</i>											
RHF/STO-3G	1.453	1.396	1.392	1.003	102.4	105.9	106.5	179.1	87.8	83.5	–261.16718
RHF/4-31G	1.438	1.436	1.440	0.958	103.4	106.1	107.7	179.0	85.8	82.4	–264.18963
RHF/6-31G	1.439	1.430	1.433	0.957	103.9	106.5	108.1	179.0	86.0	82.6	–264.45417
<i>Соединение Н₃SiОООН</i>											
RHF/6-31G	1.771	1.441	1.429	0.958	103.9	106.2	109.6	180.2	84.1	79.3	–515.49701

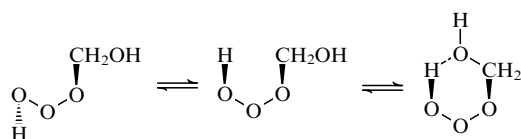
Наличие устойчивых *анти*- и *син*-конформаций у триоксида водорода (**23**) косвенно подтверждают результаты ИК- и микроволновой спектроскопии близкого аналога НОООН — трисульфида водорода.⁵⁵ Как показывают квантово-химические расчеты на уровне теории MP2/TZ+P и QCISD/TZ+P, *анти*-конформация HSSSH на 0.25 ккал·моль⁻¹ (87 см⁻¹) стабильнее *син*-конформации.

Для НОООН конформация **A** предпочтительнее конформации **B** на 3.5 ± 1.0 ккал·моль⁻¹ (см.^{43, 44, 46, 49}). Данный результат позволяет понять природу низкой по сравнению с линейными триоксидами стабильности 1,2,3-триоксоланов — промежуточных продуктов при озонлизе олефинов. Первичный озонид (1,2,3-триоксолан **24**) имеет пространственное строение в виде «конверта»,^{56, 57} в котором положение метиленовых групп формально соответствует *син*-конформации триоксида.



Следовательно, первичный озонид дестабилизирован на величину суммы энергий конформационного перехода и напряжения пятичленного цикла (~6 ккал·моль⁻¹ (см.⁵⁸)), что отражается в уменьшении на ~10 ккал·моль⁻¹ энергии активации его дальнейшего превращения по сравнению с энергией активации термического разложения диалкилтриоксидов.⁵

Внутримолекулярные водородные связи в гидротриоксидах спиртов, эфиров, апеталей могут возникать лишь в *син*-конформации.^{13, 14, 16, 17, 19, 20, 24}

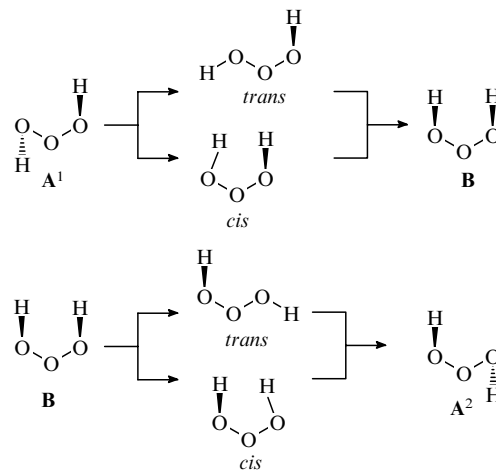


Следовательно, ΔH^0 образования водородной связи включает в себя энергию конформационного *анти*—*син*-перехода.¹⁸ Радиальный распад циклического интермедиата снижает конформационное напряжение, за счет чего энергия активации этого процесса понижается.

3. Валентные углы Н—О—О и С—О—О (см. табл. 5 и 6) в гидротриоксидах несколько больше, чем в соответствующих гидропероксидах. Величина валентного угла О—О—О в различных ГТО (104–107°) находится в хорошем соответствии с оценкой, сделанной на основе данных ИК-спектроскопии.⁵⁹

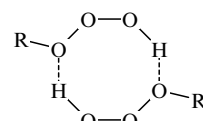
4. Проведен⁴⁹ конформационный анализ молекулы НОООН. Построена конформационная поверхность потенциальной энергии молекулы, получающаяся при одновременном вращении групп ОН вокруг осей О—О. Аналогичные расчеты проведены в рамках полуэмпирического метода AM1 для три- и тетраоксидов водорода.⁴³ Разложение конформационного потенциала полиоксидов позволило интерпретировать природу барьеров вращения. Конформационный потенциал полиоксидов определяется в основном двумя факторами: отталкиванием неподеленных электронных пар соседних атомов кислорода и стабилизацией полиоксида за счет делокализации неподеленной электронной пары (n_O) на σ^* -разрыхляющей орбитали соседней связи О—О (или О—С, О—Н).^{18, 54} Последний эффект объясняет укорочение расстояния $r(\text{O—O})$ в триоксидах по сравнению с пероксидами: гиперконъюгация $n_O \rightarrow \sigma_{O-O}^*$ более эффективно стабилизирует молекулу триоксида (и уменьшает длину связи О—О), чем $n_O \rightarrow \sigma_{O-H}^*$ — молекулу пероксида.⁵⁴

Анализ конформационной поверхности триоксида водорода приводит к выводу, что переход между двумя глобальными минимумами энергии (**A**¹ и **A**²) в *анти*-конформации НОООН не может быть осуществлен одновременным вращением ОН-групп, а представляет собой последовательный двухстадийный (flip-flop) переход.^{43, 49}



6. Ассоциация гидротриоксидов

На примере димеризации НОООН, H₃СОООН и H₃SiОООН рассчитаны энергии связывания в межмолекулярных димерах с водородной связью.^{33, 53}

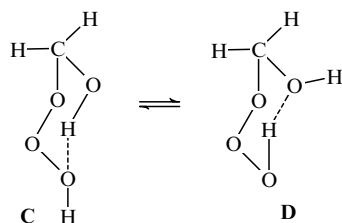


R = H, CH₃, SiH₃.

Относительно большие величины энергии связывания ($E = 6-8$ ккал·моль⁻¹ на одну связь О··Н), близкие к энергии водородной связи в циклических димерах карбоновых кислот,^{60, 61} подтверждают предположение, что самоассоциация является характерной особенностью молекул ГТО. Отметим, однако, что используемый авторами работ^{33, 53} метод расчета (RHF/6-31G) приводит к завышенным значениям энергии водородной связи. Действительно, включение в базисный набор поляризационных функций *p*-типа для водорода и *d*-типа для остальных атомов приводит к более реалистичным результатам: энергия связывания H₃СОООН в восьмичленном димере составляет 4.5 ккал·моль⁻¹ в расчете на одну водородную связь.¹⁸

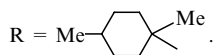
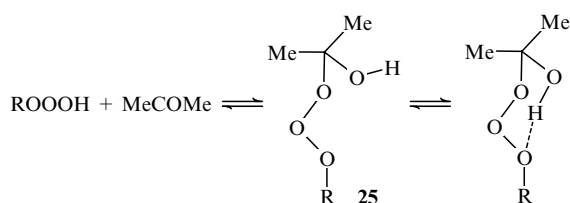
Исследовано^{52, 54} влияние воды на распад НОООН. Молекула воды действует как бифункциональный катализатор, облегчая разложение триоксида водорода до H₂O и ¹O₂. Реакции распада предшествует образование шестичленного комплекса с водородными связями. Энергия связывания в этом комплексе на 1.5 ккал·моль⁻¹ меньше, чем в циклическом димере НОООН. Рассчитанная величина потенциального барьера реакции разложения триоксида водорода (15.1 ккал·моль⁻¹ по отношению к изолированным реагентам) хорошо согласуется с экспериментально определенными эффективными энергиями активации распада НОООН.^{34, 52, 62}

Расчеты *ab initio* молекулы ROООН с внутримолекулярной водородной связью проведены на примере гидротриоксида метанола (**6a**).¹⁸ Найдены два наиболее устойчивых конформера (*анти* (**C**) и *син* (**D**)), имеющих практически одинаковую энергию.



анти-Конформация **C** стабилизирована водородной связью между атомом водорода спиртовой гидроксильной группы и удаленным от углерода атомом кислорода триоксидной группы. *син*-Конформация **D** благоприятствует образованию водородной связи между гидротриоксидным протоном и спиртовым атомом кислорода. Рассчитанные на уровне теории MP2//RHF/6-31G** энергии связывания для структур **C** и **D** равны 2.2 и 5.4 ккал·моль⁻¹ соответственно.

В заключение данного раздела отметим, что ГТО могут ассоциироваться с карбонильными соединениями.¹⁸ В спектре ЯМР ¹H гидротриоксида 1,4-диметилциклогексана (**16**) в ацетоне кроме сигнала в области $\delta = 13$ м.д. наблюдается дублет при $\delta = 4.15$ и 4.35 м.д., необратимо исчезающий при нагревании. Хорошо известно, что пероксид водорода⁶³ и гидропероксиды^{64,65} легко реагируют с алифатическими и алициклическими кетонами с образованием α -гидрокси-гидропероксидов и α -гидрокси-пероксидов. По-видимому, в системе ГТО(**16**)–ацетон протекает подобная обратимая реакция, приводящая к производному 2-R-триокси-2-гидрокси-пропана **25**.¹⁸ Соединение **25** существует в двух формах, что объясняет наличие в спектре ЯМР ¹H двух пиков, обусловленных резонансом протона гидроксильной группы.



2. Термодинамика

В этом разделе кратко рассмотрены возможности оценки энтальпий образования и энергий диссоциации связей в гидротриоксидах. Более подробные данные приведены в недавнем обзоре⁶⁶.

В связи с отсутствием экспериментально определенных термодинамических характеристик ГТО (энтальпий образования, фазовых переходов, энтропии и т.п.) термодинамические расчеты тепловых эффектов реакций с участием ROOOH проводили с помощью приближенных схем, в частности, методом аддитивности термодинамических инкрементов Бенсона.^{58,67,68} Энтальпии образования гидрополиоксидов в рамках метода Бенсона связаны простыми соотношениями

$$\Delta_f H^0(\text{ROOOH}) = \Delta_f H^0(\text{ROOH}) + \Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2), \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0(\text{ROOOOH}) = \Delta_f H^0(\text{ROOOH}) + \Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2), \quad (3)$$

где второй член в правой части уравнений (2) и (3) — полиоксидный инкремент, характеризующий энтальпийный вклад центрального атома кислорода триоксидной группы. Предположение о линейности изменения энтальпии образования в ряду ROOH–ROOOH–ROOOOH, как показано ниже, оказалось достаточно грубым и привело к значительным расхождениям результатов термодинамических исследований разных авторов.

С практической точки зрения наиболее удобно рассчитывать $\Delta_f H^0(\text{ROOOH})$ по уравнению (2). Ряд эксперимен-

тально определенных значений энтальпий образования гидропероксидов приведен в работе⁶⁹. Хорошее соответствие экспериментальным значениям $\Delta_f H^0(\text{ROOH})$ наблюдается при использовании метода изодесмических реакций и расчетов *ab initio* с применением расширенных базисных наборов и учетом коррелированного движения электронов (КВ или теория возмущений).^{70,71} К сожалению, большой объем вычислений позволяет в реальном масштабе времени проводить расчеты $\Delta_f H^0(\text{ROOH})$ лишь для наиболее простых заместителей R. На основании большого экспериментального материала, касающегося определения энтальпий образования пероксидов (см. работу⁷² и цитируемую в ней литературу), проанализирована термодинамика пероксидов, предложены инкременты для расчета $\Delta_f H^0(\text{ROOH})$ как в газовой, так и в конденсированных фазах.

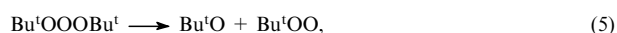
Полиоксидный инкремент $\Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2)$, ключевой для расчета энтальпии образования гидротриоксида, не может быть рассчитан на основании имеющихся экспериментальных данных по $\Delta_f H^0$ и энергиям диссоциации связей родственных соединений. Косвенные методы оценки недостаточно точны, что обусловило периодическую ревизию величины этого инкремента.^{70,73–77}

а. Сравнение энтальпий образования

Первые оценки величины $\Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2)$ (25 ± 6 (см.⁷³) и 19 ± 4 ккал·моль⁻¹ (см.⁷⁴)) сделаны на основе предположения о линейности изменения термодинамических свойств в ряду $\text{ROR}' - \text{ROOR}' - \text{ROOOR}'$ и сравнения энтальпий образования H_2O и H_2O_2 ,^{73,74} MeOH и MeOOH , а также MeOMe и MeOOMe .⁷⁴ Данный подход оказался весьма грубым и, в частности, приводил к выводу, что тетраоксиды могут быть получены при температурах не выше 80–100 К.⁷⁴ В дальнейшем было показано,^{78–80} что тетраоксиды ROOOOR ($\text{R} = \text{tert-Alk}, \text{ArAlk}$) вполне стабильны уже при температурах ≤ 170 К, что свидетельствовало о завышенном значении $\Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2)$, полученном в работах^{73,74}.

б. Сравнение тепловых эффектов реакций

Нанджиа и Бенсон⁷⁵ использовали другой подход для расчета полиоксидного инкремента. Рассмотрение уравнений реакций



с известными тепловыми эффектами $\Delta H^0(4) = 9.0 \pm 1.5$ ^{78,79} и $\Delta H^0(6) = 38.0 \pm 1.0$ ккал·моль⁻¹ (см.⁸¹), а также применение правила аддитивности, согласно которому

$$\Delta H^0(5) = 0.5(\Delta H^0(4) + \Delta H^0(6)),$$

привело к значениям $\Delta H^0(5) = 23.5 \pm 0.8$ ккал·моль⁻¹ и $\Delta H^0(6) - \Delta H^0(5) = \Delta H^0(5) - \Delta H^0(4) = 14.5 \pm 0.8$ ккал·моль⁻¹. Представляя энтальпии образования молекул в виде суммы энтальпий образования термодинамических групп, легко получить выражение для вычисления полиоксидного инкремента

$$\Delta H^0(6) - \Delta H^0(5) = \Delta_f H^0(\text{RO}) - \Delta_f H^0(\text{ROO}) + \Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2). \quad (7)$$

Использование известных величин энтальпий образования радикалов $\text{MeO}^\bullet$ и $\text{MeOO}^\bullet$ дало новое значение полиоксидного инкремента $\Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2)$, равное 16.8 ± 2.2 ккал·моль⁻¹ (см.⁷⁵). Годом позже Нанджиа и Бенсон откорректировали это значение, получив $\Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2) = 14.8$.⁷⁶ Недостатком данного подхода является допущение линейного характера изменения ΔH^0 реакций (4)–(6). Позднее было экспериментально показано, что $\Delta H^0(5) = 20 - 21$ ккал·моль⁻¹ (см.^{18,82,83}). Нелинейность

изменения энтальпий образования в ряду «пероксид–триоксид–тетраоксид» отмечена в работе⁸⁴.

в. Квантово-химический расчет энтальпий образования

Новые возможности для термохимического анализа реакций ГТО и высших полиоксидов появились при использовании методов квантовой химии.^{44, 46, 50, 70, 71, 77, 82, 84–87} Однако прямой расчет энтальпий образования полиоксидов сопряжен со значительными погрешностями вследствие неполного учета коррелированного движения электронов в неэмпирических методах и несовершенства параметризации полумэмпирических методов. Например, расчет (MP4SDTQ/6-31G**//MP2/6-31G*) дает для энтальпии образования MeOOH значение $-22.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует энергии диссоциации наименее прочной связи кислород–кислород $D(\text{MeO}-\text{OOH}) = 35.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁷⁰). Несмотря на высокий уровень расчетов, эта величина явно не соответствует действительности. Рассчитанное значение D лишь на $2-3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ниже соответствующих прочностей связей в пероксидах. Однако температурные границы устойчивости этих соединений несопоставимы: если пероксиды вполне стабильны при комнатной температуре, то ГТО в этих условиях живут в течение нескольких минут. Поэтому к величинам полиоксидного инкремента, полученным в результате расчета $\Delta_f H^0$ полиоксидов как полумэмпирическим методом MNDO,⁷⁷ так и *ab initio*⁷⁰ ($\Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2) = 13.1 \pm 1.5$ и 9.6 ± 0.1 соответственно), следует относиться с известной осторожностью.

г. Квантово-химический расчет прочностей связей

Лучшие результаты дают расчеты энергий диссоциации (прочности) связей, что связано с взаимным уничтожением погрешностей расчетов $\Delta_f H^0$ полиоксида и продуктов его распада. В работах^{18, 82, 84–86} проведено систематическое исследование прочностей связей O–O и O–H в органических полиоксидах (табл. 7), что позволило рассчитать энтальпии образования ряда пероксидов, триоксидов и тетраоксидов. Найдено, что разность $\Delta_f H^0(\text{ROOOOR}') - \Delta_f H^0(\text{ROOR}')$ на $5-8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ больше, чем $\Delta_f H^0(\text{ROOOOR}') -$

$\Delta_f H^0(\text{ROOOOR}')$. Причина такого расхождения объяснена на основании анализа конформационных потенциалов полиоксидных соединений H_2O_x ($x = 2, 3, 4$).⁴³ Показано, что изменение энтальпий образования в ряду «пероксид–триоксид–тетраоксид» не носит линейного характера, как это следует из метода аддитивности, вследствие дополнительной стабилизации пероксидов за счет диполь-дипольного взаимодействия алкоксигрупп. Таким образом, величина инкремента $\Delta_f H^0(\text{O}-(\text{O})_2)$ может быть рассчитана в виде разности энтальпий образования триоксида и тетраоксида, содержащих идентичные заместители. Для расчета энтальпий образования триоксидов из соответствующих пероксидов необходим дополнительный учет энергии конформационной перестройки молекулы ($\sim 5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Для практических расчетов $\Delta_f H^0$ полиоксидов можно рекомендовать соотношения

$$\Delta_f H^0(\text{ROOOOR}') = \quad (8)$$

$$= \Delta_f H^0(\text{ROOR}') + (17.6 \pm 1.6) \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_f H^0(\text{ROOOOR}') = \quad (9)$$

$$= \Delta_f H^0(\text{ROOOOR}') + (11.1 \pm 1.0) \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Расчеты по уравнениям (8) и (9) корректно воспроизводят интервалы термической стабильности триоксидов и тетраоксидов, дают прочности связей, близкие к энергиям активации распада полиоксидов (при условии коррекции E_a к нормальному значению предэкспоненциального множителя).

3. Спектральные исследования

а. УФ-, ИК-спектры и спектры КР

Немногочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что электронные спектры ГТО аналогичны спектрам родственных пероксидных соединений. Оптический спектр НОООН, полученный методом импульсного радиолиза, близок спектру пероксида водорода и характеризуется несколько большим коэффициентом молярного погашения, $\varepsilon \approx 100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\lambda = 240 \text{ нм}$).⁶² В случае гидротриоксида бензальдегида (**1a**) слабое поглощение, зарегистрированное при $\lambda > 320 \text{ нм}$, может быть отнесено к переходу S_1 ($\pi_{\text{O}-\text{O}}^* \rightarrow \sigma_{\text{O}-\text{O}}^*$). Его положение и спектральные особенности близки к таковым для ароматических эндопероксидов.⁸⁹ Таким образом, в УФ-спектрах ГТО отсутствуют характерные полосы, удобные для идентификации и определения концентрации ROOOH. Учитывая, что при синтезе и разложении ГТО практически всегда в качестве побочных или основных продуктов реакции образуются пероксидные соединения, можно заключить, что изучение химической природы органических ГТО на основании УФ-спектров затруднительно.

Особенности ИК-спектров триоксидов и тетраоксидов водорода и дейтерия позволили связать⁵⁹ наблюдаемые частоты с колебаниями зигзагообразной цепочки атомов O, связанных простой связью. Авторы оценили длину связи O–O ($\sim 1.5 \text{ \AA}$) и угол O–O–O ($100-120^\circ$) и заключили, что внутреннее вращение групп OH в свободных молекулах должно быть только слегка затруднено; в твердом состоянии, так же как и для пероксида водорода, их ориентация должна сильно зависеть от возможности образования водородных связей. Позже⁹⁰ был сделан теоретический расчет частот и форм нормальных колебаний молекул НОООН и НООООН. Удовлетворительное соответствие рассчитанных величин и экспериментального ИК-спектра получалось для неплюских структур полиоксидов водорода, причем авторы сделали вывод о возможности существования нескольких пространственных изомеров. Дальнейшие квантово-химические исследования в целом подтвердили выводы авторов работ^{59, 90} (см. табл. 3).

Таблица 7. Прочности связей D (ккал $\cdot$ моль $^{-1}$) в органических гидрополиоксидах.

Тип связи	D	Ссылки
R–OOH ^a	63.6 ± 1.2	18
RO–OOH ^b	20.4 ± 1.0 (MNDO)	86
	20.8 ± 1.1 (AM1)	86
	23.4^c	88
ROO–OH ^b	$(25.5 \pm 0.6) + (1.97 \pm 0.49) \cdot \sigma^*(\text{R})$ (MNDO)	86
	$(23.8 \pm 0.6) + (1.38 \pm 0.49) \cdot \sigma^*(\text{R})$ (AM1)	86
	30.1^c	88
HO–OOH	24.8 (CI(SDQ))	50
	25.0 (MNDO)	86
	25.2 (AM1)	86
HOOO–H	82.6	70
ROOO–H ^d	80.8 ± 0.8	18
R–OOOOH ^a	63.6 ± 1.2	18
RO–OOOH ^a	20.8 ± 1.4	18
ROO–OOH ^a	8.7 ± 1.2	84
HOO–OOH	7.1 (MNDO)	82
	12.1 (MNDO)	77
ROOO–OH ^a	25.1 ± 0.5	18
ROOOO–H ^a	80.8 ± 0.8	18

^a R = Alk; ^b R — незамещенный, галоген-, гидроксид- или алкоксидзамещенный алкил; ^c R = Me; ^d R — незамещенный, галоген-, ацетил-, гидроксид- или алкоксидзамещенный алкил, H, HCO, MeCO.

Таблица 8. Колебательные спектры полиоксидов водорода.⁹²

Соединение	Частоты, см ⁻¹		Отнесение
	КР	ИК	
HO ₃ OH	~855	~855	$\nu_s(\text{O}-\text{O})$
	500	—	$\delta(\text{O}-\text{O}-\text{O})$
	755	755	$\nu_{as}(\text{O}-\text{O})$
DO ₃ OD	~857	~857	$\nu_s(\text{O}-\text{O})$
	497	—	$\delta(\text{O}-\text{O}-\text{O})$
	760	760	$\nu_{as}(\text{O}-\text{O})$
HO(1)O(2)O(3)O(4)H	~855	—	$\nu_s(\text{O}-\text{O})$
	~764	—	$\nu(\text{O}(2)-\text{O}(3))$
	450	—	$\delta_s(\text{O}-\text{O}-\text{O})$
	~98	—	$\delta_{tors}(\text{O}(2)-\text{O}(3))$
	~823	~823	$\nu_{as}(\text{O}-\text{O})$
	—	435	$\delta_{as}(\text{O}-\text{O}-\text{O})$
DO(1)O(2)O(3)O(4)D	~857	—	$\nu_s(\text{O}-\text{O})$
	~768	—	$\nu(\text{O}(2)-\text{O}(3))$
	~440	—	$\delta_s(\text{O}-\text{O}-\text{O})$
	~98	—	$\delta_{tors}(\text{O}(2)-\text{O}(3))$
	~828	~828	$\nu_{as}(\text{O}-\text{O})$
	—	~430	$\delta_{as}(\text{O}-\text{O}-\text{O})$

Изучены^{91, 92} спектры КР полиоксидов водорода. Идентифицированы фундаментальные скелетные колебания молекул HO₃OH и HO₄OH, а также их дейтерированных аналогов (табл. 8). Наблюдаемые частоты согласуются с молекулярной структурой симметрии C_2 в виде скошенной цепочки одинарно связанных атомов кислорода.

Колебательные спектры органических гидропероксидов не изучены.

6. Спектроскопия ЯМР

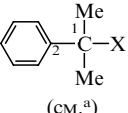
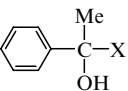
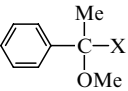
Органические ГТО удобно идентифицировать с помощью метода ЯМР вследствие наличия характерных сигналов гидротриоксидной группы. Резонансные поглощения других групп менее характерны. В табл. 9 и 10 приведены химические сдвиги ядер ¹H, ¹³C и ²⁹Si, наблюдаемые в спектрах ЯМР некоторых ГТО и родственных им соединений.^{17, 29, 33}

В спектрах ЯМР ¹H характеристичным для ГТО является сигнал протона группы OOH при ~ 13 м.д., причем химический сдвиг триоксидного протона практически не зависит от природы ROOOH.^{13–17, 19–21, 23–30, 33, 34, 36, 37} Химический сдвиг протона в ряду ROH–ROOH–ROOOH увеличивается от 0.5–5.5 (ROH) до 7.6–9.2 (ROOH)⁹³ и 12–14 м.д. (ROOOH). В отличие от спиртов и гидропероксидов⁹³ разбавление растворов ГТО почти не меняет положение сигнала триоксидного протона. Это позволило авторам работ^{13, 14} заключить, что гидротриоксиды образуют прочные комплексы с внутримолекулярной водородной связью.

Интересной особенностью спектров ЯМР ¹H гидротриоксидов является появление в некоторых случаях расщепления двух сигналов протонов группы OOH,^{14, 16, 17, 19, 20, 24} причем положение этих сигналов также практически не зависит от разбавления. При нагревании образцы полосы поглощения уширяются и коалесцируют. Температура коалесценции зависит от природы ROOOH и растворителя. В случае гидротриоксида 2-метилтетрагидрофурана (2) слияние двух пиков происходит при –27°C.¹⁴ В спектре ЯМР ¹H гидротриоксида **3b**, полученного из метил- α -метилбензильного эфира во фреоне 11/12, два пика проявляются только при –50°C и ниже, в то время как в диэтиловом эфире, ацетоне-d₆ и этилацетате коалесценция не наблюдается даже при –10°C.¹⁷ Природа проявления двух резонансных сигналов триоксидного протона до конца не ясна. Это может быть связано с наличием конформационного перехода типа «кресло–ванна» в шестичленном цикле, получившемся в результате образования внутримолекулярной водородной связи, или с наличием в нем двух конформаций, в которых группа R при атоме кислорода находится в аксиальном или экваториальном положении. В гидротриоксидах циклических ацеталей^{19, 20} возможно образование различных комплексов вследствие неэквивалентности двух ацетальных атомов кислорода по отношению к группе OOH.

Изучение спектров ЯМР ¹H гидротриоксидов в различных растворителях¹⁷ показало, что хотя положение двух пиков меняется незначительно, их относительные интенсивности могут варьироваться довольно сильно (см. табл. 9). В диэтиловом эфире слабополюсный (более интенсивный) пик гидротриоксида **3b** при нагревании исчезает несколько быстрее, чем сильнополюсный. Возможность того, что более сла-

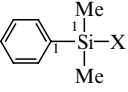
Таблица 9. Положение и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C органических гидротриоксидов и родственных соединений.

Соединение	X	δ ¹ H	δ ¹³ C			
			C(1)	C(2)	C(Me)	другие C
 (см. ^a)	H	1.17 д (Me)	34.6	148.8	24.3	—
	OH	1.50 (Me), 5.18 (OH)	72.1	150.7	32.3	—
	OOH	1.52 (Me), 10.95 (OOH)	84.0	145.5	26.6	—
	OOOH (8)	1.64 (Me), 13.67 (OOOH)	104.3	134.5	—	—
 	H	1.33 д (Me), 4.65 кв (H), 5.3 (OH)	69.9	147.3	25.1	—
	OOOH (6k)	13.20, 13.23 (1.2 : 1) (OH, OOH)	105.26	—	—	—
	OOOH ^b (6k)	12.95, 13.12 (1 : 1) (OH, OOH)	105.15	—	—	—
 	H	—	79.7	144.4	24.7	56.2
	H ^c	1.35 д (Me), 3.05 (OMe), 4.12 кв (H)	79.7	143.9	24.0	56.1
	OOH	10.6 (OOH)	106.4	142.5	25.4	49.7
	OOH ^c	1.65 (Me), 3.35 (OMe), 8.85 (OOH)	106.7	140.5	24.6	49.9
	OOOH (3b)	1.60 (Me), 3.25 (OMe), 13.19, 13.54 (1 : 1.2)	108.1	134.3	26.0	—
	OOOH ^b (3b)	1.80 (Me), 12.81, 13.04 (1 : (7–10)) (OOOH)	103.2, 104.1	—	—	—
	OOOH ^d (3b)	1.57 (Me), 12.90, 13.15 (1 : 1.2) (OOOH)	108.1	—	—	—

Примечание. Спектры измерены в (CD₃)₂CO при –60°C, химические сдвиги даны в м.д. относительно ТМС; если не отмечено особо, сигналы в спектрах ЯМР ¹H представляют собой синглет; в скобках приведены соотношения интенсивностей сигналов.

^a При –73°C; ^b в Et₂O; ^c в CDCl₃; ^d в MeCO₂Et.

Таблица 10. Положение сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{29}Si гидротриоксидов кремнийорганических соединений и их аналогов.

Соединение	X	$\delta\ ^1\text{H}$	$\delta\ ^{13}\text{C}$		$\delta\ ^{29}\text{Si}(1)$
			C(1)	C(Me)	
	H	0.30 (Me), 4.40 (H)	140.6	–1.1	–16.95
	OH	0.32 (Me), 4.5–5.5 (OH)	143.5	3.1	3.30
	OOH	0.43 (Me), 11.2 (OOH)	139.6	2.8	14.31
	OOOH (20a)	0.55 (Me), 13.96 (OOOH)	138.5	2.7	17.31
	OOOH (20a) ^a	13.64 (OOOH)	—	—	—
	OOOH (20a) ^b	13.40 (OOOH)	—	—	—
	OSiMe ₂ Ph	0.33 (Me)	143.1	3.9	–0.96
	OOSiMe ₂ Ph	0.40 (Me)	139.5	2.8	16.6

Примечание. Спектры измерены в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ при -78°C ; химические сдвиги даны в м.д. относительно ТМС.

^a В MeCO_2Et ; ^b в Me_2O .

бый сигнал относится к ROOOH, образовавшемуся из растворителя, была отвергнута.¹⁷

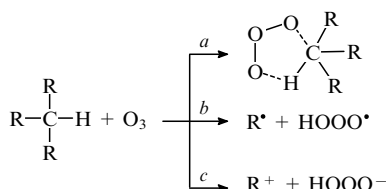
В результате дополнительных экспериментов авторы работы¹⁷ сделали вывод, что ГТО наряду с образованием внутримолекулярной водородной связи могут давать весьма прочные восьмичленные межмолекулярные комплексы.

В заключение этого раздела отметим, что недавно было впервые сообщено^{94,95} об идентификации гидротриоксида изопропилового спирта (6f) и триоксида водорода (23) методом ЯМР ^{17}O . Экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с неэмпирическими расчетами (GIAO/MP2/6-311++G**) химических сдвигов ЯМР ^{17}O . В случае соединения HO(1)O(2)O(3)H (23) химический сдвиг атома кислорода O(2) равен 421 м.д. (расчетная величина 433 м.д.), а $\delta(\text{O(1,3)}) = 305$ м.д. (расчетная величина 306 м.д.). Гидротриоксид $\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})[\text{O(1)O(2)O(3)H}]$ (6f) имеет $\delta(\text{O(1)}) = 368$, $\delta(\text{O(2)}) = 445$ и $\delta(\text{O(3)}) = 305$ м.д. (относительно H_2^{17}O). Вероятно, спектроскопия ЯМР ^{17}O гидротриоксидов позволит совершить качественный скачок в понимании структуры органических ГТО в конденсированной фазе.

IV. Механизм образования органических гидротриоксидов

1. Экспериментальные данные

Для реакции озона с C–H-связью органического соединения, приводящей к образованию гидротриоксида, предполагают три основных механизма: согласованное 1,3-дипольное внедрение озона (путь a),^{6,8,11,96,97} гомолитический отрыв озона атома H с последующей рекомбинацией радикальной клеточной пары (путь b)^{9,10,96,98} и ионный (молекулярный) механизм (путь c).^{10,11,76,98}



Очевидно, что все многообразие превращений органических соединений в условиях озонирования, в которых зафиксированы ГТО, не может быть описано одним универсальным механизмом. В этом отношении примечательна работа⁹⁹, в которой для реакции O_3 с рядом каркасных углеводородов предложен механизм внедрения (путь a), в котором возможное переходное состояние рассматривается как набор резонансных структур, включающих как крайние проявления и радикальный (путь b), и ионный (путь c) механизмы.

Природа окисляемого субстрата и условия, в которых проводят окисление, определяют доминирующий механизм реакции. Рассмотрим основные экспериментальные факты, позволяющие судить о наиболее вероятном механизме реакции озона с C–H-связью.

а. Кинетика реакции

Значения предэкспоненциального множителя для реакции $\text{RH} + \text{O}_3$ (табл. 11) на 2–3 порядка ниже, чем значения предэкспоненциальных множителей для типичных реакций радикального отрыва атома H.¹⁰¹ Для реакции 1,3-присоединения (путь a) оценочная величина $\lg A \approx 6.5$ (см.⁷⁶) близка к приведенным в табл. 11 данным, однако экспериментальные энергии активации несопоставимы с энергиями активации образования пятикоординированного углерода. С учетом энергии напряжения пятичленного цикла, реализующегося в переходном состоянии реакции 1,3-присоединения, ожидаемая величина E_a должна составлять 20–26 ккал·моль^{–1} (см.⁷⁶).

Таблица 11. Активационные параметры реакции органических соединений с озоном.¹⁰⁰

Субстрат	Растворитель	$\lg A$ л·моль ^{–1} ·с ^{–1}	E_a , ккал·моль ^{–1}
cyclo-C ₆ H ₁₂	cyclo-C ₆ H ₁₂	7.71	13.7
PhPr ⁱ	PhPr ⁱ	6.4	8.7
EtOH	EtOH	4.88	7.3
	MeCOOH	6.15	9.1
	CCl ₄	6.81	10.0
cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	CCl ₄	6.26	7.9
MeCOEt	CCl ₄	10.7	18.5

б. Кинетический изотопный эффект

Относительно высокие значения k_H/k_D (табл. 12) указывают на существенное ослабление связи C–H в переходном состоянии реакции $\text{RH} + \text{O}_3$. Высокий кинетический изотопный эффект свидетельствует о линейном переносе водорода и его

Таблица 12. Кинетический изотопный эффект при окислении органических соединений озоном.^{10,96,100}

Субстрат	Растворитель	T, K	k_H/k_D
cyclo-C ₆ D ₁₂	cyclo-C ₆ H ₁₂ –cyclo-C ₅ H ₁₀	295	4.1–4.5
PhCD ₂ OCMe ₃	Фреон 11	273	3.8–4.1
MeCD ₂ OCMe ₃	Me ₂ CO	273	2.4–4.5
MeCD ₂ OH	CCl ₄	293	5.9

симметричной локализации в переходном состоянии.¹⁰² Данный вывод не согласуется с механизмом 1,3-циклоприсоединения, согласно которому линейное расположение атомов С, Н, О невозможно.

в. Относительная реакционная способность

Озон является значительно более селективным реагентом по отношению к первичным, вторичным и третичным связям С—Н (0.003 : 1 : 87) по сравнению с алкоксильными (0.08 : 1 : 33.7) и пероксильными (0.024 : 1 : 10) радикалами.⁴

г. Строение окисляемого субстрата

Обращает на себя внимание тот факт, что ГТО получены при жидкофазном озонировании таких соединений, в которых возможна эффективная стабилизация карбокатиона: кислородсодержащих соединений (ацеталей, эфиров, спиртов); углеводов (кумола, каркасных соединений, в том числе содержащих циклопропановый фрагмент); силанов. Найдено,¹⁰³ что озон реагирует с бензильной связью С—Н флуорена значительно медленнее, чем с такой же связью в производных дифенилметана и 9,10-дигидроантрацена. Низкая реакционная способность флуорена является следствием того, что образование карбокатиона из флуорена менее выгодно, чем из указанных соединений.¹⁰³

В рамках одного класса соединений найдено, что электронодонорные заместители ускоряют реакцию $\text{RH} + \text{O}_3$, причем наблюдаемая константа реакционной серии для замещенных толуолов ($\rho = -2.07$) сильно отличается от значений ρ в том же ряду для пероксильных (-0.76) и алкоксильных (-0.34) радикалов.⁴

д. Влияние растворителя

Образование ГТО при окислении озоном алифатических и ароматических ацеталей протекает с гораздо более высоким выходом в полярных растворителях (ацетон, диэтиловый эфир) по сравнению с дихлорметаном и пентаном.^{4, 19, 20}

е. Образование комплексов с переносом заряда

Учитывая высокое сродство озона к электрону, можно предположить, что в реакции с подходящим субстратом будет осуществляться частичный перенос электронной плотности на молекулу O_3 . Действительно, в реакции озона с алкилароматическими соединениями, например с кумолом, наблюдается образование комплекса с переносом заряда, доказанное спектральными методами.^{104–107} Дальнейшее нерадикальное превращение комплекса приводит к гидротриоксиду. Об этом свидетельствуют следующие факты: заметное увеличение выхода гидротриоксида **8** при облучении реакционной смеси светом в диапазоне длин волн, соответствующих поглощению комплекса с переносом заряда от кумола к озону;^{28, 29} отсутствие кинетического изотопного эффекта в реакции трансформации комплекса озона с толуолом- d_8 ;¹⁰⁸ ускорение распада комплексов аренов с озоном в полярных растворителях.¹⁰⁹

2. Термохимический анализ механизма образования ROOOH

Термохимия взаимодействия озона со связью С—Н рассмотрена на примере реакции с этанолом. В работах^{24, 100} подробно исследованы формально-кинетические закономерности этой реакции. Найдено, что она имеет первый порядок по обоим реагентам; в широком температурном интервале определены константы скорости (см. табл. 11), изучена зависимость константы скорости реакции от природы растворителя.

При температуре 293 К константа скорости газовой реакции $\text{EtOH} + \text{O}_3$ равна $0.72 \pm 0.06 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Рассмотрим возможный механизм этой реакции. Надежно установлено,^{24, 100} что основным продуктом является α -гидроксизтилгидротриоксид **6b**. Как уже отмечалось, механизм 1,3-диполярного внедрения (путь *a*), для которого $\lg A \approx 6.5$ и $E_a \approx 20–26 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, не соответствует наблюдаемым аррениусовским параметрам (см. табл. 11).

Для расчета энтальпии реакций, протекающих по путям *b* и *c*, можно использовать значения (в $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) $\Delta_f H^0(\text{EtOH}) = -56.1$,¹¹⁰ $\Delta_f H^0(\text{O}_3) = 34.0$,¹¹⁰ $\Delta_f H^0(\text{MeC}^+\text{NONH}) = -14.5 \pm 3$,¹¹¹ $\Delta_f H^0(\text{MeC}^+\text{NONH}) = 139 \pm 3$,¹¹¹ $\Delta_f H^0(\text{HOOO}^\bullet) = 15.3$,¹⁸ Величину $\Delta_f H^0(\text{HOOO}^-)$ можно рассчитать, используя значение газовой кислотности HOOOH ($352 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\text{MP4//MP2/6-31} + \text{G}^*$ расчеты *ab initio*⁵²) и $\Delta_f H^0(\text{HOOOH}) = -12.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁸). В этом случае получаем $\Delta_f H^0(\text{HOOO}^-) = -25.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Энергию активации взаимодействия этанола и озона в газовой фазе оценивали, используя экспериментально определенную константу скорости $k = 0.72 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и принимая $A = 1 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹¹²), откуда $E_a = 10.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Энтальпия реакции, протекающей по радикальному пути *b*, равна

$$\begin{aligned} \Delta H^0(b) &= \Delta_f H^0(\text{MeC}^+\text{NONH}) + \Delta_f H^0(\text{HOOO}^\bullet) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{EtOH}) - \Delta_f H^0(\text{O}_3) = \\ &= 15.3 - 14.5 - 34.0 + 56.1 = 22.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Сравнивая величины $\Delta H^0(b)$ и E_a , можно сделать вывод, что гомолитический путь образования гидротриоксида **6b** энергетически невыгоден. Кроме того, согласно термохимическим оценкам^{18, 66} и квантово-химическим расчетам,^{70, 71, 113} радикал $\text{HOOO}^\bullet$ менее стабилен по сравнению с продуктами его распада ($\text{HO}^\bullet$ и O_2) и реагирует по этому направлению практически с нулевым активационным барьером. Это сводит к минимуму роль радикала $\text{HOOO}^\bullet$ в процессе образования ГТО насыщенных органических соединений. Итак, гомолитический механизм (путь *b*) не удовлетворяет термохимическим оценкам.

Энтальпию реакции гидридного переноса (путь *c*), протекающей в газовой фазе, можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta H^0(c) &= \Delta_f H^0(\text{MeC}^+\text{NONH}) + \Delta_f H^0(\text{HOOO}^-) - \\ &- \Delta_f H^0(\text{EtOH}) - \Delta_f H^0(\text{O}_3) + E_q. \end{aligned}$$

В этом уравнении E_q — энергия кулоновского взаимодействия ионной пары, равная $-e^2/r$, где r — расстояние между зарядами. Принимая $r = 2.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$,⁷⁶ получим

$$\Delta H^0(c) = 139 - 25.9 - 34.0 + 56.1 - 125 = 10.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Можно видеть, что рассчитанное значение E_a хорошо согласуется с $\Delta H^0(c)$.

Расчет величины $\Delta H^0(c)$ для жидкой фазы сопряжен со значительными трудностями вследствие отсутствия надежных методов расчета энергий сольватации участников реакции $\Delta H^0(\text{solv})$. Качественную оценку $\Delta H^0(\text{solv}) < 0$ можно сделать на основании очевидного соображения, что в силу ионного характера переходного состояния последнее будет сольватировано сильнее, чем электронейтральные EtOH и O_3 . Также очевидно, что и $\Delta S^0(\text{solv}) < 0$. Таким образом, значения $\lg A$ и E_a для жидкой фазы будут уменьшаться по сравнению со значениями, полученными для газовой фазы, что согласуется с экспериментальными фактами (см. табл. 11). В работе⁷⁶ использована формула Кирквуда для расчета изменения сольватационной свободной энергии Гиббса. Однако, как справедливо отмечено в работе¹⁰⁰, такой подход изначально закладывает чрезмерно сильную зависимость константы скорости реакции от диэлектричес-

кой проницаемости среды. На наш взгляд, непротиворечивое объяснение может заключаться в том, что реальное переходное состояние не является чисто ионным, а в значительной степени включает перенос заряда от MeC^+HON к HOOO^- .

3. Образование гидротриоксидов при озонировании углеводов

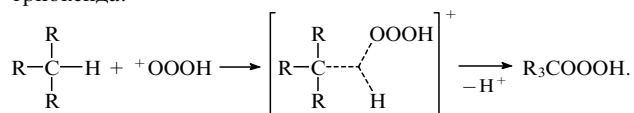
Экспериментальные факты свидетельствуют о том, что наиболее вероятным механизмом реакции озона с C—H-связью органических соединений является гидридный перенос водорода к озону с последующей рекомбинацией клеточной ионной пары (путь c). Протеканию реакции способствуют факторы, обуславливающие стабилизацию образующегося карбокатиона: строение субстрата, полярные заместители в нем, наличие электронодонорных заместителей у реакционного центра.

При отсутствии этих факторов вероятным механизмом реакции $\text{RH} + \text{O}_3$ является гомолитический отрыв атома H молекулой озона. В работе¹¹³ исследован энергетический профиль реакции озона с C—H-связью метана, этана, пропана и изобутана. В переходном состоянии реализуется практически ортогональное расположение атома H к плоскости, образованной атомами кислорода, что указывает на участие π -орбитали озона в формировании новой связи. В соответствии с результатами изучения кинетического изотопного эффекта (см. раздел IV.1) найдено, что угол C—H—O достаточно велик ($167-174^\circ$), а расстояния C—H и H—O имеют близкие значения (для метана 1.28 и 1.25, а для изобутана 1.27 и 1.34 Å). Квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что все локализованные переходные состояния имеют бирадикальный характер. Образующийся радикал $\text{HOOO}^\bullet$ крайне нестабилен и распадается на молекулу кислорода и гидроксильный радикал

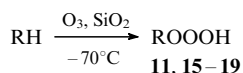


Таким образом, вероятность гомолитического механизма озонирования углеводов, содержащих неактивированные связи C—H, в газовой фазе (или в неполярных растворителях) крайне мала.

Вместе с тем отмечается,¹¹³ что с увеличением числа алкильных заместителей в α -положении к реагирующей C—H-связи радикальный характер переходного состояния уменьшается и при определенных условиях (заместители, среда) ионный механизм может стать более благоприятным. Такими специфическими условиями являются условия озонирования алканов в суперкислых растворах при -78°C .^{114, 115} Реакция протекает через промежуточное образование трехцентровой двухэлектронной связи между протонированным озоном HOOO^+ и связью C—H. Пятикоординированный ион карбония либо подвергается дальнейшему распаду, либо теряет протон с образованием гидротриоксида:



Другим специфическим путем получения гидротриоксидов неактивированных органических соединений является «сухое» озонирование, т.е. реакция озона с углеводородами, адсорбированными на какой-либо полярной поверхности. В работах^{18, 31, 32} описан синтез ГТО 11, 15–19 методом сухого озонирования алифатических, алициклических и алкилароматических углеводов на силикагеле.



В цитируемых работах отмечается, что синтез гидротриоксидов 11, 15–19 в условиях обычного жидкофазного окисления неосуществим.

Трифенилметилгидротриоксид 18 может быть получен не только на поверхности, но и в растворе. Однако синтезу Ph_3COOH в растворе препятствует низкая растворимость трифенилметана при температуре около -70°C . Кроме того, для получения гидротриоксида трифенилметана в растворе, так же как и для получения гидротриоксида кумола, необходима термо- или фотоактивация образующегося промежуточного комплекса $\text{ArH} \cdot \text{O}_3$.^{28, 29} При сухом озонировании подобную активирующую роль выполняет полярная поверхность.

Можно выделить следующие факторы, обуславливающие отличие низкотемпературного озонирования углеводов на поверхности от озонирования в растворе. Во-первых, на поверхности адсорбента создаются высокие концентрации реагентов, которые невозможно получить при низкой температуре в растворе. В результате этого озонирование на поверхности идет гораздо быстрее.¹¹⁶ Во-вторых, малая подвижность адсорбированных реагентов, интермедиатов и продуктов снижает вероятность протекания побочных реакций и, следовательно, повышает селективность процесса. Наконец, поверхность силикагеля является сильно полярной анизотропной средой, стабилизирующей ионные интермедиаты. Таким образом, образование ROOH в условиях сухого озонирования является еще одним аргументом в пользу ионного механизма реакции озона с C—H-связью насыщенных органических соединений.

V. Распад гидротриоксидов

1. Продукты реакции. Хемилюминесценция

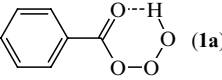
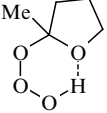
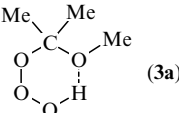
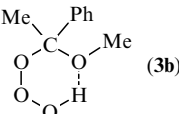
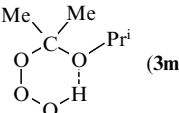
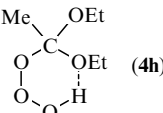
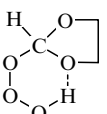
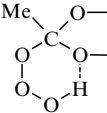
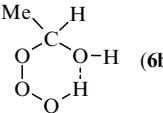
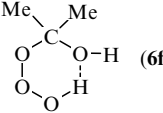
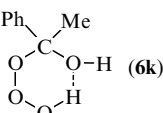
Результаты изучения продуктов термоллиза гидротриоксидов 1a, 2, 3d, 3m, 4h, 5a,b, 8 и 20a представлены в табл. 13. Здесь следует отметить, что продукты распада и продукты, образующиеся в ходе синтеза ROOH (за некоторыми исключениями, см. примечания к табл. 13), анализировали совместно, в связи с чем выходы продуктов вычисляли в расчете на поглощенный в ходе его получения озон $\Delta[\text{P}]/\Delta(\text{O}_3)$. Во всех случаях в результате реакции выделяется кислород, в том числе, в возбужденном синглетном состоянии.

Из табл. 13 видно, что наиболее селективно протекают процессы термического распада гидротриоксидов бензальдегида (1a), ацеталей (4h, 5a,b), кумола (8) и диметилфенилсилана (20a), в которых продукты реакции образуются с выходами, близкими к количественным. Как уже отмечалось выше, одним из продуктов распада гидротриоксидов кремнийорганических соединений является HOOH .^{33, 34} На примере гидротриоксида 6b показано, что в интервале температур от -78 до 0°C выходы основных продуктов распада от температуры практически не зависят: $\Delta[\text{P}]/\Delta(\text{O}_3) = 0.30 \pm 0.04$ (MeCHO), 0.56 ± 0.03 (MeCOOH), 0.11 ± 0.03 (HCOOH), 0.57 ± 0.03 (H_2O_2).²⁵

Распад ГТО сопровождается хемилюминесценцией в видимой области спектра.^{16, 21, 27, 117–119} Максимумы (λ) в спектрах хемилюминесценции для соединений 8, 6d, 6f, 6e, 7a, 3m и 1 равны 425, 425, 405, 405, 405, 405 и 515 нм соответственно. При термоллизе гидротриоксида 6b хемилюминесценция не зарегистрирована. Из сравнения спектров флуоресценции и фосфоресценции карбонильных соединений, образующихся в результате распада ROOH , и спектров хемилюминесценции в видимой области сделан вывод, что эмиттерами хемилюминесценции являются карбонильные группы в возбужденном состоянии ($>\text{C}=\text{O}^*$).

Одним из наиболее интересных и важных свойств гидротриоксидов является их способность в процессе термического распада генерировать синглетный кислород.^{13, 14, 16, 17, 19–21, 27, 31–33, 35, 52, 89, 117, 118, 120–122} Образование

Таблица 13. Продукты термического распада ROOOH.

ROOOH	Растворитель	Продукт	Выход, ^a моль · моль ⁻¹	Ссылки
 (1a)	RH	PhCO ₂ H	0.96	14
 (2)	RH	MeCOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.70 ^b	14
 (3a)	CD ₃ COCD ₃	Me ₂ CO MeOH HOOH Me ₂ C(OMe)OOH	0.32 0.29 0.05 0.03	95
 (3b)	Me ₂ CO MeCO ₂ Et	PhCOMe MeOH PhCO ₂ Me PhCO ₂ H	0.50 0.14 0.20 0.05	17
 (3m)	RH	Me ₂ CO : Me ₂ CHOH : MeCO ₂ Pr ⁱ = 1 : 1.3 : 2.7		96
 (4h)	RH	MeCO ₂ Et EtOH	0.80–0.85 0.75–0.80	20
 (5a)	RH	HCOOCH ₂ CH ₂ OH	1.0	23
 (5b)	RH	MeCO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1.0	23
 (6b)	RH	MeCHO MeCO ₂ H HCOOH HOOH	0.31 0.56 0.12 0.58	25, 100
 (6f)	Bu ^t COMe	Me ₂ CO MeCO ₂ H HOOH	0.37 0.39 0.11	95
 (6k)	Me ₂ CO MeCO ₂ Et	PhCOMe PhCO ₂ H	0.65 0.05	17
PhMe ₂ COOOH (8)	CD ₃ COCD ₃	PhMe ₂ COH PhCOMe	0.8–0.9 ^c 0.1–0.2 ^d	29
PhMe ₂ SiOOOH (20a)	CD ₃ COCD ₃	PhMe ₂ SiOH PhMe ₂ SiOSiMe ₂ Ph H ₂ O ₂ PhMe ₂ SiOOH	0.9 ^c 0.08 0.09 0.05	33

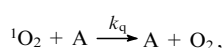
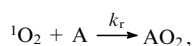
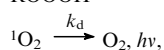
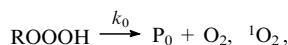
Примечание. RH — субстрат, окислением которого получен соответствующий гидротриоксид. ^a Выходы даны в расчете на израсходованный озон Δ(O₃); ^b продукт претерпевает дальнейшую циклизацию и дегидратацию до 2-метил-4,5-дигидрофурана; ^c выходы даны в расчете на ГТО; ^d выход в расчете на Δ[ROOOH]; распад гидротриоксида **8** в присутствии ионора приводит к образованию только PhMe₂COH.

$^1\text{O}_2$ доказано с помощью специфических реакций синглетного окисгенирования ненасыщенных органических соединений (см. раздел VII.1). Еще одним убедительным доказательством образования синглетного кислорода является интенсивная хемиллюминесценция в ИК-области спектра с максимумом при ~ 1270 нм, характерным для $\text{O}_2(^1\Delta_g)$.¹²³

Хемиллюминесценция в видимой и ИК-областях спектра зарегистрирована также при распаде гидротриоксида адмантана **15** на поверхности силикагеля и оксида алюминия.^{32, 39} Спектральные характеристики хемиллюминесценции идентичны наблюдаемым в жидкой фазе. Выход синглетного кислорода определяли тремя основными методами.

Первый метод основан на измерении количества израсходованного акцептора $^1\text{O}_2$ — 1,3-дифенилизобензофурана, 1,2-диметилциклогексена или тетрафенилциклопентадиенона.^{13–15, 17, 19, 20, 28, 29, 35} Полагая, что количество выделившегося $^1\text{O}_2$ ($\Delta[^1\text{O}_2]$) равно количеству израсходованного акцептора ($\Delta[A]$), был рассчитан выход синглетного кислорода ($\Phi_0 = \Delta[^1\text{O}_2]/\Delta[\text{ROOOH}]$, моль · моль⁻¹). Однако такой подход к определению выхода $^1\text{O}_2$ носит полуколичественный характер,¹²⁴ и неудивительно, что в опытах с различными ловушками $^1\text{O}_2$ получены сильно различающиеся результаты. Например, величины $\Delta[^1\text{O}_2]/\Delta[\text{ROOOH}]$ для гидротриоксида 1,1-диэтокситана (**4h**), найденные с использованием тетрафенилциклопентадиенона и 1,3-дифенилизобензофурана, составляют 20 ± 5 и $54 \pm 5\%$ соответственно.²⁰ Для количественного установления выхода $^1\text{O}_2$ необходим кинетический подход, базирующийся на строгом анализе всех возможных каналов расходования акцептора $^1\text{O}_2$, гидротриоксида, а также синглетного кислорода. Недостатком данного метода является возможность окисления акцептора синглетного кислорода гидротриоксидом, что приводит к завышению результата измерения Φ_0 .

Как установлено в работе¹⁶, генерация $^1\text{O}_2$ при распаде ROOOH, его дезактивация и тушение акцепторами А протекают в соответствии со схемой, аналогичной схеме термолиты озонидов органических фосфитов¹²⁴



где k_0 , k_d , k_r и k_q — константы скорости соответственно реакций термического распада гидротриоксида, излучательной дезактивации синглетного кислорода, химического и физического тушения $^1\text{O}_2$ акцептором А; P_0 — продукт разложения гидротриоксида.

Согласно этой схеме, в стационарном режиме

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = k_0 t, \quad (10)$$

$$\frac{I_0}{I_A} = 1 + k\tau_d[A], \quad (11)$$

$$\frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[\text{ROOOH}]_0} = \Phi_0 \Phi_r - (k\tau_d)^{-1} \left\{ \frac{\ln([A]_0/[A]_\infty)}{[\text{ROOOH}]_0} \right\}. \quad (12)$$

Здесь I_0 и I_A — начальная интенсивность хемиллюминесценции соответственно в отсутствие и в присутствии акцептора А; I_t — текущая интенсивность хемиллюминесценции в отсутствие акцептора; t — время; $k = k_r + k_q$; $\tau_d = 1/k_d$ — время жизни $^1\text{O}_2$ в данном растворителе; $[A]_\infty$ — концентрация акцептора в реакционной смеси после полного распада ROOOH ($t \rightarrow \infty$); $\Phi_r = k_r/(k_r + k_q)$.

Уравнение (10) может быть использовано для изучения кинетики суммарного распада ROOOH (опыты проводят в

отсутствие акцептора А). Уравнение Штерна — Фольмера (11) позволяет определить параметр $k\tau_d$ и при известной величине τ_d вычислить суммарную константу скорости тушения синглетного кислорода субстратом А. Таким способом в работах^{120–122} были найдены значения k для тушения $^1\text{O}_2$, выделяющегося при разрушении гидротриоксидов **4h**, **6b**, **f** и **7b** алкенами, диенами, фенолами, гликозидами и флавоноидами.

С помощью уравнения (12) можно определить выход $^1\text{O}_2$; необходимые для этого значения Φ_r и $(k\tau_d)^{-1}$ могут быть найдены экспериментально. Результаты, полученные данным методом для гидротриоксидов **3m**, **4h**, **6b**, **f**, приведены в табл. 14. Для определения выхода синглетного кислорода предпочтительно применять акцепторы с высокими абсолютными значениями k_r и отношением $\Phi_r \approx 1$ (например, 1,3-дифенилизобензофуран). Данный подход пригоден для систем, содержащих сравнительно небольшие количества

Таблица 14. Выход синглетного кислорода при термолиты гидротриоксидов.^{14, 16, 18, 20, 89}

Гидротриоксид	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\Phi_0, \%$	Метод определения Φ_0 ^a
1a	CH_2Cl_2	4.5	0.04	A
	Et_2O	–30	0.02	см. ^b
	RH	≥ -50	96	B
2	RH	≥ -70	80	B
3a	RH	≥ -23	30	B
3b	Me_2CO	–	45	B
	Me_2CO	–	22	C
3h	CH_2Cl_2	3.0	10.1	A
3m	CH_2Cl_2	6.0	5.0	A
	RH	–10	1.7	D
4h	CH_2Cl_2	7.5	19.0	A
	RH	–58	7.3	D
	RH	–45	5.2	D
	RH	≥ -50	54	B
	RH	≥ -50	20	C
	RH	≥ -50	20	C
5c	CH_2Cl_2	5.0	0.5	A
6a	CH_2Cl_2	6.0	2.5	A
6b	CH_2Cl_2	6.5	13.6	A
	RH	–20	10.3	D
6f	CH_2Cl_2	8.0	8.0	A
	PhCl	0	7.0	D
	RH	–29	78	D
	RH	–20	70	D
	RH	–10	55	D
	RH	–2.5	48	D
6k	Me_2CO	–	60	B
	Me_2CO	–	25	C
7a	CH_2Cl_2	6.0	3.0	A
11	CH_2Cl_2	6.0	1.2	A
15	CH_2Cl_2	–3.0	7.2	A
	CH_2Cl_2	12.0	6.4	A
16	CH_2Cl_2	15.0	15.0	A
18	CH_2Cl_2	5.0	2.6	A
19	CH_2Cl_2	12.0	5.2	A
	CH_2Cl_2	6.0	5.6	A
20a	$\text{CD}_3\text{COCOD}_3$	≥ -78	65	B
	$\text{CD}_3\text{COCOD}_3$	≥ -78	25	C

Примечание. RH — субстрат, окислением которого получен соответствующий гидротриоксид. ^a В методе А выход $^1\text{O}_2$ определяли по уравнению (10); в методе В Φ_0 определяли по расходованию акцептора синглетного кислорода — 1,3-дифенилизобензофурана; в методе С Φ_0 определяли по расходованию акцептора синглетного кислорода — тетрафенилциклопентадиенона; в методе D выход $^1\text{O}_2$ определяли по уравнению (12); ^b ГТО разлагали импульсом света ($\lambda = 266$ нм), Φ_0 определяли по относительной интенсивности хемиллюминесценции при $\lambda = 1270$ нм.

акцептора ($10^{-5} - 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$). При высоких начальных концентрациях акцептора ($[A]_0$) необходимо учитывать реакцию акцептора с ГТО.

Еще один подход к определению Φ_0 использован в работе¹⁸. Он заключается в измерении светосуммы реакции термического распада ROOOH и сравнении ее со светосуммой эталонной реакции (распад озонида трифенилфосфита). Данный подход апробирован на примере определения Φ_0 при рекомбинации пероксильных радикалов,¹²⁵ а также при разложении ди(*трет*-бутил)триоксида в различных растворителях.¹²⁶ Величину Φ_0 рассчитывают по уравнению (13)

$$\Phi_0 = \Phi_{st} \frac{S_{ROOOH}}{S_{st}} \frac{k_d k_r^{st} [(PhO)_3PO_3]_0}{k_d^{st} k_r [ROOOH]_0}, \quad (13)$$

где Φ_0 — выход синглетного кислорода на 1 моль распавшегося ГТО; $\Phi_{st} = 1$ (см.¹²⁴) — выход синглетного кислорода при разложении стандарта (озонида трифенилфосфита); S_{ROOOH} и S_{st} — площади под кривыми затухания хемилюминесценции при распаде соответствующего источника 1O_2 .

Значения Φ_0 для некоторых ГТО приведены в табл. 14. Во всех случаях, за исключением гидротриоксида **6f** в пропан-2-оле, методы А и D дают близкие значения Φ_0 , которые существенно меньше выходов 1O_2 , рассчитанных методами В и С. Таким образом, можно сделать вывод, что ГТО являются эффективными источниками синглетного кислорода, хотя их эффективность в ряде работ явно завышена.

Изучено^{16,18} влияние экспериментальных условий на выход синглетного кислорода. Так, найдено, что с увеличением начальной концентрации гидротриоксида **3m** ($[3m]_0$) Φ_0 уменьшается. Данный эффект объясняют увеличением индуцированного свободными радикалами холостого разложения ROOOH с ростом $[3m]_0$.¹⁸ Повышение температуры снижает Φ_0 , как показано на примере гидротриоксидов **6f**¹⁶ и **6b**.¹⁸ Зависимость Φ_0 от температуры для гидротриоксида **6b** удовлетворительно описывается в рамках уравнения Багдасарьяна.¹²⁷ По-видимому, образование синглетного кислорода происходит либо путем молекулярного превращения ROOOH, либо в результате диспропорционирования радикальной пары $[RO \cdot \cdot OOH]$ в клетке растворителя. В работе¹⁸ предпочтению отдается второму механизму образования ROOOH.

Растворитель оказывает заметное влияние на величину Φ_0 при термическом разложении гидротриоксида **6b** (табл. 15). Описание зависимости выхода 1O_2 от свойств растворителя в рамках уравнения Коппеля – Пальма позволило установить, что при увеличении полярности растворителя выход синглетного кислорода Φ_0 повышается, тогда как усиление специфической сольватации переходного состояния приводит к его уменьшению.¹⁸

Таблица 15. Влияние растворителя на константу скорости распада и выход синглетного кислорода при термоллизе гидротриоксида **6b** (5°C, $[MeCH(OH)OOOH] = 0.011$ моль $\cdot$ л $^{-1}$).

Растворитель	$k \cdot 10^3, c^{-1}$	$\Phi_0, \%$	Растворитель	$k \cdot 10^3, c^{-1}$	$\Phi_0, \%$
CFCl ₃	47.7	18.1	C ₆ D ₅ CD ₃	21.4	13.6
CCl ₄	57.4	10.1	PhCH ₂ Cl	10.6	10.4
CHCl ₃	42.5	15.2	PhCH ₂ OH	40.0	1.6
CH ₂ Cl ₂	31.5	13.3	PhEt	22.6	7.6
C ₂ H ₄ Cl ₂	22.7	11.6	PhPr ⁱ	32.8	5.6
PhH	28.9	8.0	Me ₂ CO	3.6	14.6
PhCl	34.0	6.4	MeCN	9.0	12.7
PhMe	24.4	13.0	MeNO ₂	22.0	0.9

2. Кинетика суммарного распада гидротриоксидов

Для изучения кинетики суммарного распада ГТО используют методы ЯМР 1H (в качестве основного) и хемилюминесценции, которые в пределах погрешности эксперимента приводят, как правило, к одинаковым результатам. Распад ROOOH протекает по реакции первого порядка^{14–21, 23, 24, 26–29, 31, 33, 35, 89, 119, 128}

$$-\frac{d[ROOOH]}{dt} = k_0[ROOOH].$$

Известные в настоящее время константы скорости k_0 и активационные параметры реакции представлены в табл. 16. Между величинами $\lg A_0$ и E_0 наблюдается линейная зависимость (компенсационный эффект):

$$\lg A_0 = -3.5 + 0.95 E_0.$$

Эта зависимость, охватывающая практически все экспериментальные данные (рис. 1), выполняется в очень широком диапазоне изменения E_0 и $\lg A_0$ (от 1.7 до 25.1 и от 0.2 до 21.6 соответственно) и, по-видимому, указывает на единый механизм разложения ROOOH. Существование компенсационного эффекта свидетельствует о том, что для термического распада ROOOH в жидкой фазе должны выполняться принцип линейности свободных энергий и основанные на нем корреляционные уравнения, связывающие реакционную способность со строением ГТО и физико-химическими свойствами среды.

Действительно, в результате анализа кинетических данных по распаду гидротриоксидов бензальдегидов **1b–f**, ацеталей **4b–g**, метилбензиловых эфиров **3b–g**, спиртов **6b–j** и силанов **20a–d** в рамках уравнений Гаммета и Тафта найдено, что константа скорости термического распада ROOOH увеличивается с ростом электроноакцепторных^{16, 17, 20, 33} и полярных²⁶ свойств заместителя R.

Влияние природы растворителя на константу скорости суммарного распада изучено на примере гидротриоксидов **6b, f** (см. табл. 16).²⁶ Обе зависимости могут быть описаны в рамках корреляционного уравнения Коппеля – Пальма:

$$\lg k_0 = \lg k_0^0 + yY + pP + eE + bB,$$

где Y, P, E, B — эмпирические параметры, учитывающие соответственно полярность, поляризуемость, специфическую электрофильную и специфическую нуклеофильную сольватирующие способности растворителя.

Однако значения коэффициентов регрессии при параметрах Y, P, E и B для двух ГТО близкого строения сильно

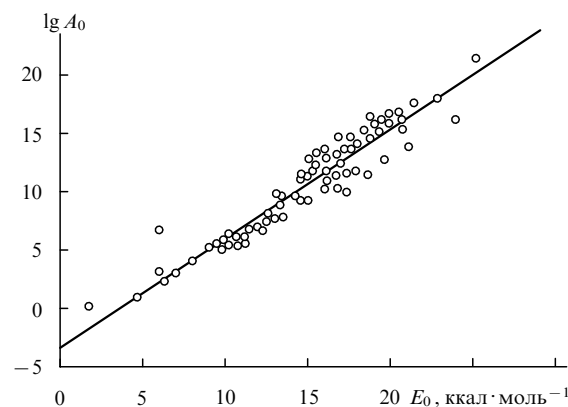


Рис. 1. Компенсационный эффект при термическом разложении гидротриоксидов.

Таблица 16. Кинетические параметры брутто-распада гидротриоксидов.

Соединение	Растворитель	Температура, °C	$\lg A_0$ ($\lg k_0$)	E_a , ккал·моль ⁻¹	$\Delta G^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал·моль ⁻¹ ·K ⁻¹	Ссылки
1a	RH	-34–12	5.4	10.7	19.2	10.2	-35.5	14
	RH : Et ₂ O = 21.3 : 78.7 (мас.%)	-39 ÷ -19	11.1	16.4	18.3	15.9	-9.4	14
	Et ₂ O	—	10.1	17.2	20.3	16.7	-14.1	89
	RH	0	(-3.16)	—	—	—	—	129
1b	CH ₂ Cl ₂ : MeOH = 1 : 1 (об.%)	-50–30	7.7	13.0	—	—	—	16
1c	CH ₂ Cl ₂ : MeOH = 1 : 1 (об.%)	-50–30	5.45	10.1	—	—	—	16
1d	CH ₂ Cl ₂ : MeOH = 1 : 1 (об.%)	-50–30	2.3	6.3	—	—	—	16
1e	CH ₂ Cl ₂ : MeOH = 1 : 1 (об.%)	-50–30	5.45	10.3	—	—	—	16
1f	CH ₂ Cl ₂ : MeOH = 1 : 1 (об.%)	-50–30	5.7	11.2	—	—	—	16
2	RH	-68 ÷ -6	4.1	8.0	18.0	7.5	-41.4	14
	RH : Et ₂ O = 15.4 : 84.6 (мас.%)	-33 ÷ -11	11.7	17.4	18.6	16.9	-6.6	14
3a	RH	-38 ÷ -9	11.5	16.6	18.0	16.1	-7.6	14
3b	Me ₂ CO	-30 ÷ -10	16.0	19.9	16.1	19.4	13.0	17
	MeCO ₂ Et	-25 ÷ -15	14.2	18.0	16.3	17.5	4.8	17
	MeCO ₂ Et ^a	-25 ÷ -15	15.3	19.3	16.3	18.8	9.8	17
	Фреон 11/12	-20	(-1.73)	—	—	—	—	17
	Фреон 11/12	-25	(-1.98)	—	—	—	—	17
	Et ₂ O	-45 ÷ -35	12.9	15.1	16.4	14.6	7.2	17
	Me ₂ CO ^a	-30 ÷ -15	16.4	20.6	16.3	20.1	14.8	17
	Et ₂ O ^a	-45 ÷ -35	13.3	15.5	14.8	15.0	0.7	17
	Me ₂ CO	-30 ÷ -10	13.8	17.6	16.4	17.1	3.0	17
	MeCO ₂ Et	-30 ÷ -15	11.8	15.3	16.4	14.8	-6.2	17
3c	Et ₂ O	-50 ÷ -35	16.4	18.8	14.9	18.3	13.4	17
	Et ₂ O	-45 ÷ -30	13.7	16.0	14.9	15.5	2.5	17
	MeCO ₂ Et	-25	(-1.73)	—	—	—	—	17
3e	MeCO ₂ Et	-20	(-1.42)	—	—	—	—	17
	Et ₂ O	-45 ÷ -35	13.2	15.5	15.0	15.0	0.2	17
3f	Et ₂ O	-55 ÷ -40	14.8	16.8	15.1	16.3	4.9	17
3g	Me ₂ CO	-30 ÷ -20	16.8	20.4	15.7	19.9	16.7	17
	MeCO ₂ Et	-20 ÷ -10	11.5	14.8	16.2	14.3	-7.6	17
	Et ₂ O	-55 ÷ -35	14.7	16.9	15.9	16.4	2.1	17
	Et ₂ O	-40 ÷ -25	12.3	15.4	15.9	14.9	-3.9	17
3j	Et ₂ O	-40 ÷ -30	11.6	14.6	15.9	14.1	-7.1	17
3k	Et ₂ O	-50 ÷ -35	16.4	19.2	14.9	18.7	14.9	17
3l	Et ₂ O	-50 ÷ -35	14.8	17.6	15.2	17.1	7.5	17
3m	RH	-50–30	11.0	16.2	—	—	—	16
4a	RH	-20 ÷ -10	15.6	20.7	17.4	20.2	11.2	20
	RH : CH ₂ Cl ₂ = 3 : 7 (мас.%)	-10	(-1.40)	—	—	—	—	20
	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-20 ÷ -10	11.8	16.1	17.2	15.6	-6.2	20
	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-40 ÷ -30	15.9	19.0	15.3	18.5	12.6	20
4b	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-35 ÷ -20	17.8	21.4	15.5	20.9	21.3	20
4c	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-35 ÷ -25	13.7	17.2	16.1	16.7	2.5	20
4d	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-40 ÷ -30	16.4	19.5	15.2	19.0	14.9	20
4e	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-40 ÷ -35	15.4	18.4	15.3	17.9	10.3	20
4f	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-35 ÷ -25	21.6	25.1	15.7	24.6	35.1	20
4h	RH	-20 ÷ -10	11.1	14.5	16.4	14.0	-9.4	20
	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-20 ÷ -10	9.8	13.2	16.6	12.7	-15.3	20
	RH ^b	-50 ÷ -10	18.2	22.8	16.5	22.3	23.1	21
4i	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-40 ÷ -30	16.7	19.8	15.2	19.3	16.2	20
5a	RH	-30	(-4.15)	—	—	—	—	23
5b	RH	-30	(-3.85)	—	—	—	—	23
5d	RH : CH ₂ Cl ₂ = 3 : 7 (мас.%)	-30 ÷ -20	16.6	20.5	16.0	20.0	15.8	20
	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-40 ÷ -30	13.1	15.9	15.5	15.4	-2.4	20
4n	CH ₂ Cl ₂	-30 ÷ -20	14.7	18.7	16.4	18.2	7.1	20
	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-40	(-1.96)	—	—	—	—	20
5f	RH : Et ₂ O = 3 : 7 (мас.%)	-40	(-1.57)	—	—	—	—	20
6b	RH	-70 ÷ -30	3.08	7.0	18.2	6.5	-46.1	24
	CH ₂ Cl ₂	-15–18	8.1	12.6	—	—	—	18
6c	CH ₂ Cl ₂	-20	(-2.12)	—	—	—	—	26
6d	RH	-30–8	12.6	17.0	17.1	16.5	-2.5	26
	CH ₂ Cl ₂	-20	(-1.43)	—	—	—	—	26
6e	RH	-20	(-1.51)	—	—	—	—	26
	CH ₂ Cl ₂	-20	(-1.59)	—	—	—	—	26
6f	RH	-30–8	7.93	13.4	19.0	12.9	-23.9	26

Таблица 16. (окончание).

Соединение	Растворитель	Температура, °C	$\lg A_0$ ($\lg k_0$)	E_a , ккал·моль ⁻¹	$\Delta G^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, кал·моль ⁻¹ ·K ⁻¹	Ссылки
6f	CH ₂ Cl ₂	-20	(-2.55)	—	—	—	—	26
	CHCl ₃	-20-5	11.9	17.8	18.8	17.3	-5.7	26
	CCl ₄	-10-5	6.37	10.2	17.6	9.7	-31.0	26
	n-C ₆ H ₁₄	-30-0	6.17	11.2	18.78	10.7	-31.9	26
	MeCN	-20-6	0.16	1.72	16.3	1.2	-59.5	26
	EtOH : H ₂ O = 4 : 1 (об.%)	-20-8	5.32	9.0	17.6	8.5	-35.9	26
	EtOH : H ₂ O = 1 : 4 (об.%)	0	(-2.27)	—	—	—	—	26
	Et ₂ O ^b	-20-0	10.32	16.8	19.6	16.3	-13.0	26
6g	Pr ⁱ OH	-30-8	9.73	14.3	17.8	13.8	-15.7	26
6h	RH	-30-8	6.19	10.7	18.3	10.2	-31.9	26
	CH ₂ Cl ₂	-20	(-2.29)	—	—	—	—	26
6i	CH ₂ Cl ₂	-30-8	9.69	13.4	16.9	12.9	-15.9	26
6j	CH ₂ Cl ₂	-30-8	3.15	6.0	17.1	5.5	-45.8	26
6k	Me ₂ CO	-35 ÷ -15	13.4	16.9	16.1	16.4	1.1	17
	MeCO ₂ Et	-40 ÷ -15	13.6	17.0	16.0	16.5	2.1	17
	EtO	-30 ÷ -20	13.3	16.8	16.1	16.3	0.7	17
7b	RH	-31-0	6.92	11.4	18.1	10.9	-28.5	27
8	(CD ₃) ₂ CO	-33 ÷ -12	10.4	16.0	18.7	15.5	-12.6	29
	(CD ₃) ₂ CO ^c	-18 ÷ -3	16.4	23.9	19.6	23.4	14.9	29
11	CH ₂ Cl ₂ ^d	6-26	9.2	15.0	—	—	—	18
	CH ₂ Cl ₂ ^d	5-30	10.2	16.0	—	—	—	18
15	CH ₂ Cl ₂ ^d	0-27	9.5	15.0	—	—	—	18
	CH ₂ Cl ₂ ^d	1-20	14.0	21.0	—	—	—	18
	CH ₂ Cl ₂ ^d	0-27	9.3	14.6	—	—	—	18
16	Me ₂ CO ^d	4-18	12.9	19.6	—	—	—	18
	CH ₂ Cl ₂ ^d	-7-17	7.0	11.9	—	—	—	18
	CH ₂ Cl ₂ ^d	6-27	7.1	11.9	—	—	—	18
18	Me ₂ CO ^d	5-27	5.1	9.8	—	—	—	18
	CH ₂ Cl ₂	-2-20	9.0	13.3	—	—	—	18
19	CH ₂ Cl ₂ ^d	7-27	11.5	18.6	—	—	—	18
	CH ₂ Cl ₂ ^d	7-27	6.8	12.2	—	—	—	18
20a	(CD ₃) ₂ CO	-80 ÷ -65	1.0	4.7	18.3	4.2	-55.6	33
	(CD ₃) ₂ CO ^b	-60 ÷ -20	5.5	9.5	17.9	9.0	-35.0	33
	Me ₂ O	-60 ÷ -30	8.2	12.6	17.8	12.1	-22.7	33
	MeCO ₂ Me	-70 ÷ -20	5.9	10.0	17.9	9.5	-33.2	33
21a	CH ₂ Cl ₂	-60	(-2.33) ^e	—	—	—	—	35
	CS ₂	-60	(-1.16) ^e	—	—	—	—	35
	(CD ₃) ₂ CO	-54 ÷ -40	—	—	~17 ^f	17.2	1.6	36
21b	RH	-70 ÷ -50	6.84	6.0	—	—	—	37
22	(CD ₃) ₂ CO	-50 ÷ -35	—	—	~17 ^f	13.3	-17	36
23	(CD ₃) ₂ CO	-50-10	6.1	11.0	18.7	10.5	-32.3	34
	(CD ₃) ₂ CO	-20-10	7.7	13.0	18.8	12.5	-25.0	34
	MeCO ₂ Me	-20-10	7.5	12.5	18.5	12.0	-25.9	34
	(CD ₃) ₂ CO ^c	-20-10	6.1	11.3	19.0	10.8	-32.3	34
	(CD ₃) ₂ CO ^c	-20-10	5.8	11.2	19.2	10.7	-33.6	34
	MeCO ₂ Me ^c	-20-10	5.8	10.8	18.8	10.3	-33.6	34

Примечание. A_0 и k_0 вычислены в с⁻¹; значения $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ вычислены по данным цитируемых работ (-20°C); RH — субстрат, окислением которого получен соответствующий гидротриоксид. ^a В присутствии 2,4,6-три-*трет*-бутил-4-метилфенола; ^b добавление 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола не влияет на k_0 ; ^c в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола; ^d константа скорости зависит от начальной концентрации гидротриоксида, которую варьировали в пределах $(2-8) \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹; ^e рассчитано из $\tau_{1/2}$; ^f термодинамические параметры даны для -50°C.

различаются, что говорит скорее о формальном характере описания зависимости константы скорости термораспада ROOOH от природы растворителя, чем о реальном влиянии различных механизмов сольватации на реакционную способность ГТО.

В табл. 16 приведены активационные параметры суммарного распада ROOOH в присутствии ингибиторов радикальноцепных процессов. Установлено,^{28,29} что в присутствии иона константа скорости реакции распада гидротриоксида **8** заметно уменьшается. В остальных случаях ингибиторы слабо влияют или практически не влияют на скорость процесса.

3. Радикальный распад гидротриоксидов

Методом ЭПР обнаружено образование свободных радикалов только при распаде гидротриоксида кумола (**8**).²⁹ Спектр ЭПР представляет собой синглет с величиной g -фактора 2.0151, характерной для пероксирадикалов. В присутствии спиновых ловушек свободные радикалы обнаружены и идентифицированы и в других случаях.¹³⁰ В качестве спиновых ловушек применяли 2-метил-2-нитропропан, *C*-фенил-*N*-*трет*-бутилнитрон, метил-*N*-(2,3,5,6-тетраметилфенил)нитрон. Объектами исследований были ГТО, полученные из метилолеата, 2-метил-1,3-диоксолана, пропан-2-ола, 1,1-ди-

Таблица 17. Кинетические параметры радикального распада гидротриоксидов.^{21, 129}

Гидротриоксид	Растворитель	<i>T</i> , °C	<i>k_r</i> · 10 ⁵ , с ⁻¹	(<i>k_r</i> / <i>k₀</i>) · 10 ²
1a	PhCHO	-20	1.90	12.7
	PhCHO	0	15.7	22.8
3m	Pr ₂ CO	0	0.125	0.007
4h	MeCH(OEt) ₂	-45	1.26	0.59
6f	PrOH	-30	0.019	0.25
	PrOH	-10	2.10	3.48
	PrOH	0	5.75	3.89
	CHCl ₃	0	13.20	3.47
	n-C ₆ H ₁₄	0	1.65	0.81
	Et ₂ O	0	0.605	0.39
	EtOH : H ₂ O (4 : 1)	0	3.02	0.19
	MeCN	0	1.19	0.04
	EtOH : H ₂ O (4 : 1)	0	0	0

этоксизтана, диизопропилового эфира, бензальдегида, метил-α-метилбензилового эфира и фенилдиметилсилана. Таким способом были зафиксированы алкильные, ацильные, алкоксильные, пероксильные радикалы.^{17, 21, 22, 131}

Следует отметить, что данная методика не позволяет однозначно судить о первоначальных продуктах радикального распада ГТО. Во-первых, методом спиновых ловушек можно зафиксировать только те радикалы, аддукты которых стабильны. Во-вторых, улавливаются не только продукты первичного процесса, но и радикалы, образующиеся во вторичных процессах (реакция с растворителем, трансформация одного аддукта в другой¹³⁰). В-третьих, часто наблюдается прямое окисление ловушки гидротриоксидом, приводящее к парамагнитному аддукту.

Соотношение радикального и нерадикального путей распада ROOOH определено^{21, 128, 129} при изучении распада ГТО в присутствии акцептора свободных радикалов — ди(*n*-метоксифенил)нитроксила (табл. 17). Доля радикального разложения *k_r*/*k₀* изменяется от 0 (**6f**, EtOH : H₂O (1 : 4)) до ~23% (**1a**, PhCHO). Доля гомолитического распада ROOOH зависит от строения ГТО и температуры. В случае гидротриоксида **6f** $\lg k_r = (16.7 \pm 0.9) - (25.2 \pm 2.5)/\theta$ ($\theta = 2.303RT$, ккал · моль⁻¹).

На константу скорости радикального распада сильно влияет природа растворителя. Однако соотношение радикального и нерадикального путей распада сохраняется приблизительно постоянным (см. табл. 17).

4. Катализируемый распад гидротриоксидов

Катализ разложения ГТО кислотами и аминами представляет интерес, поскольку позволяет расширить температурные границы применения ROOOH для генерации синглетного кислорода (раздел V.1) и свободных радикалов (раздел V.3) и проводить эти процессы с контролируемой скоростью. Изучено^{132, 133} каталитическое действие органических кислот и аминов на распад ГТО. Сообщается также о каталитическом действии сильных минеральных кислот — H₂SO₄ и HClO₄ на распад HOOOH¹³⁴ и о влиянии *N,N*-диметилацетамида на разложение ряда гидротриоксидов метилбензилового эфира.¹⁷

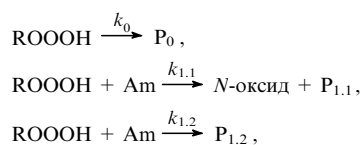
а. Суммарный распад органических гидротриоксидов, катализируемый аминами

Кинетику распада ROOOH в присутствии аминов изучали методами хемилюминесценции и ЯМР ¹H на примере гидротриоксидов **1a**, **3m**, **4h**, **6f**.¹³² В качестве аминов исполь-

зовали триэтиламин, пиридин, 2-, 3- и 4-метилпиридины, 2-бромпиридин, 2,4- и 2,6-диметилпиридины, хинолин.

Константа скорости разложения гидротриоксида **6f** увеличивается в присутствии аминов. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении триэтиламина и пиридина к гидротриоксиду бензальдегида (**1a**). В случае гидротриоксидов **3m** и **4h** добавление пиридина ((4–50) · 10⁻³ моль · л⁻¹) не оказывает каталитического действия на распад.

Каталитическое разложение под действием аминов протекает, по-видимому, по сложному механизму. В то же время основные маршруты расходования ROOOH и амина могут быть описаны достаточно простой схемой:



где *k₀*, *k_{1.1}*, *k_{1.2}* — константы скорости, относящиеся соответственно к стадиям суммарного термического распада, образования *N*-оксида и каталитического разложения ROOOH; Am — амин; *P₀*, *P_{1.1}*, *P_{1.2}* — продукты реакций.

Согласно приведенной схеме суммарная константа скорости расходования ROOOH

$$k = k_0 + (k_{1.1} + k_{1.2})[\text{Am}]_0. \quad (14)$$

При низких концентрациях амина *N*-оксиды практически не образуются, что позволяет определить величины *k₀* и *k_{1.2}* с помощью зависимости (14) (табл. 18). Температурная зависимость константы скорости катализируемого пиридином разложения гидротриоксида **6f** описывается выражением

$$\lg k_{1.2} = (12.6 \pm 1.1) - (15.9 \pm 2.0)/\theta,$$

где $\theta = 2.303RT$ ккал · моль⁻¹.

Таблица 18. Кинетические данные для распада гидротриоксида **6f** в присутствии аминов в изопропиловом спирте.

Амин	<i>T</i> , °C	<i>k₀</i> · 10 ³ , с ⁻¹	<i>k_{1.2}</i> , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹
Пиридин	-26	0.177	0.03
	-14	0.417	0.16
	-1	1.45	0.69
2-Бромпиридин	-2	1.32	0.0005
Хинолин	-2	1.32	0.33
2-Метилпиридин	-2	1.32	0.93
3-Метилпиридин	-2	1.32	0.95
4-Метилпиридин	-1	1.45	1.34

Наблюдается линейная корреляция между $\lg k_{1.2}$ и *pK_a* аминов, что хорошо согласуется с соотношением Бренстеда для общего кислотного и основного катализа.¹³⁵ Таким образом, кинетические данные позволяют объяснить низкие выходы *N*-оксида при окислении аминов гидротриоксидами (см. разд. VII.2) тем, что наряду с расходованием ROOOH в реакции окисления, имеются другие маршруты его превращения — термический и катализируемый амином распад. С увеличением основности амина скорость каталитического процесса увеличивается, одновременно наблюдается уменьшение выхода соответствующего *N*-оксида.

б. Кислотный катализ суммарного распада органических гидротриоксидов

Установлено, что кислоты, такие как муравьиная, уксусная, монохлоруксусная, трихлоруксусная, трифторуксусная и масляная, ускоряют разложение гидротриоксидов **3m** и **6f**.¹³³

Таблица 19. Кинетические данные для катализируемого карбоновыми кислотами суммарного распада гидротриоксида **6f** в изопропиловом спирте.

Кислота	$T, ^\circ\text{C}$	$k_0 \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	$k_{\text{cat}} \cdot 10^2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
HCOOH	0	1.29	1.76
MeCO ₂ H	0	1.44	1.90
ClCH ₂ CO ₂ H	0	1.34	4.00
Cl ₃ CCO ₂ H	0	1.89	11.00
F ₃ CCO ₂ H	0	1.70	14.60
	-10	0.74	11.00
	-20	0.16	5.40
	-32	0.09	1.90
	0	11.18 ^a	11.50 ^a
BuCO ₂ H	0	1.27	2.15

^a Данные для гидротриоксида **3m** в диизопропиловом эфире.

Катализируемый кислотой распад гидротриоксидов описывается уравнением первого порядка, причем эффективная константа скорости прямо пропорциональна концентрации кислоты (НА)

$$k = k_0 + k_{\text{cat}}[\text{НА}].$$

Константы скорости некаталитического (k_0) и каталитического (k_{cat}) процесса приведены в табл. 19.

Для катализируемого F₃CCO₂H разложения гидротриоксида **6f** изучена температурная зависимость констант скоростей k_0 и k_{cat} :

$$\lg k_0 = (7.3 \pm 1.7) - (12.6 \pm 2.0)/\theta,$$

$$\lg k_{\text{cat}} = (6.1 \pm 0.9) - (8.6 \pm 1.0)/\theta,$$

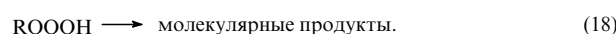
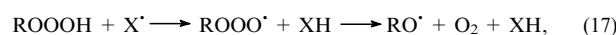
где $\theta = 2.303RT \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Так же как и для аминов, существует линейная зависимость между $\lg k_{\text{cat}}$ и pK_a кислот, что находится в соответствии с соотношением Бренстеда для кислотного катализа.¹³⁵

Формально-кинетические закономерности расходования ROOON в присутствии кислот не позволяют установить детальный механизм процесса. Можно предположить, что одной из причин ускорения распада гидротриоксидов может быть образование ассоциатов ROOON...НА. Это приводит к поляризации связи O—O и облегчает термолит ROOON. Такая ассоциация через водородную связь с последующим распадом ассоциатов по связи O—O обнаружена^{136, 137} в системе гидропероксид—карбоновая кислота.

VI. Механизм термического разложения гидротриоксидов

Термический распад ГТО может протекать по следующим направлениям:



В реакции (17) X представляет собой какой-либо радикал, покинувший клетку растворителя и обуславливающий индуцированное разложение ГТО.

Тепловой эффект реакций (15) и (16) равен прочности соответствующей связи O—O, откуда, согласно табл. 7, $\Delta H^0(15) \approx 20 - 21 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H^0(16) \approx 26 - 27 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, при гомолитическом распаде ROOON, по-видимому, можно пренебречь реакцией (16). Тепловой эффект реакции (17) равен разности прочностей связей ROOO—H (см. табл. 7) и X—H. Если X = ROO, то реакция (17) практи-

чески термонеутральна: $\Delta H^0(17) \approx -5 \pm 3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. В случае X = RO реакция (17) экзотермична ($\Delta H^0(17) \approx 20 \div 25 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

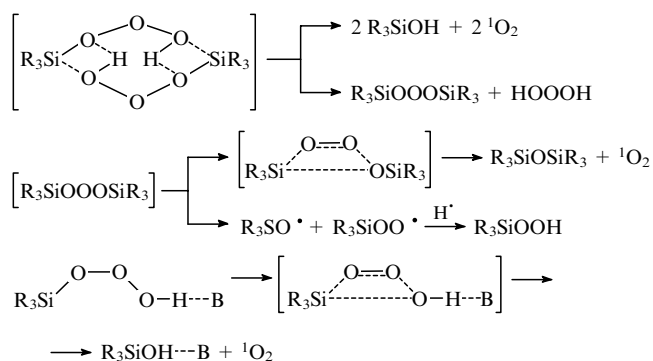
Энтальпия реакции молекулярного распада ROOON зависит от природы R и образующихся продуктов, но, как правило, много меньше нуля. Например, для распада гидротриоксида циклогексила на циклогексанол и синглетный кислород $\Delta H^0(18) = -55 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, образование циклогексанола и пероксида водорода характеризуется величиной $\Delta H^0(18) = -75.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким образом, учитывая экспериментальные энергии активации термораспада ROOON (см. табл. 16), можно сделать вывод, что возможны практически все механизмы распада ROOON: реакции (15), (17) и (18). Радикальный механизм во многих случаях представляется более предпочтительным, принимая во внимание высокие значения предэкспоненциального множителя для константы скорости термораспада некоторых ГТО. Сольватация растворителем полярного переходного состояния может по компенсационному механизму изменять величины $\lg A$ и E . Действительно, компенсационный эффект существует практически для всех ROOON (см. рис. 1), что свидетельствует о едином механизме распада ГТО различного строения.

Приведенный термохимический анализ возможных каналов разложения ROOON хорошо согласуется с экспериментальными данными. Структура ГТО и условия проведения термораспада определяют его направление. Ниже приведены примеры реализации указанных механизмов для гидротриоксидов различных классов.

1. Гидротриоксиды силанов

Механизм разложения гидротриоксидов силанов подробно изучен на примере гидротриоксида диметилфенилсилана (**20a**).³³ Кинетические и активационные параметры распада (высокое отрицательное значение энтропии активации), значительный эффект заместителя, наблюдаемая зависимость скорости распада от полярности растворителя, а также отсутствие влияния радикального ингибитора — 2,6-дипрот-бутил-4-метилфенола (ионола) — на кинетику распада позволили авторам работы³³ сделать вывод о преимущественно молекулярном механизме разложения ГТО силанов.

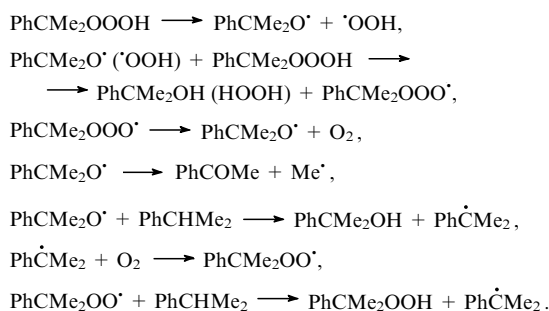


Образование гидропероксида диметилфенилсилана при температурах $> -50^\circ\text{C}$ свидетельствует о некотором вкладе радикальной реакции в общий механизм, однако по мнению авторов работы³³ гомолитические процессы в исследованных условиях являются минорным каналом ($< 10\%$).

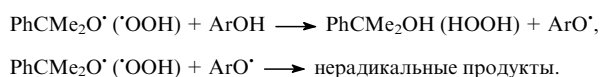
2. Гидротриоксид кумола

Гидротриоксид кумола (**8**) — углеродный аналог гидротриоксида диметилфенилсилана; кинетические закономерности его распада изучены методом ЯМР ¹H.^{28, 29} Найдено, что термический распад при температурах $> -40^\circ\text{C}$ ($E_a = 16.0 \pm 0.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lg A = 10.4 \pm 0.1$) существенно замедляется в присутствии ионола. Соответственно изменяются актива-

ционные параметры реакции ($E_a = 23.9 \pm 0.1$ ккал·моль⁻¹ и $\lg A = 16.4 \pm 0.1$). В отсутствие ингибитора продуктами реакции являются 2-фенилпропан-2-ол (основной продукт), ацетофенон и гидропероксид кумола.



В присутствии ионола индуцированное разложение подавляется, и практически единственным органическим продуктом реакции является 2-фенилпропан-2-ол.^{28, 29}



3. Гидротриоксиды кислородсодержащих соединений

Кинетические параметры термораспада гидротриоксидов кислородсодержащих соединений приведены в табл. 16, продукты реакций — в табл. 13.

Распад гидротриоксидов кислородсодержащих соединений мы рассмотрим на примере гидротриоксида этанола (**6b**). Несмотря на то, что в ГТО спиртов, эфиров, ацеталей и т.п. возможно образование внутримолекулярной водородной связи (это позволило авторам работы¹³ предположить молекулярный путь распада (схема 1, путь *a*)), совокупность экспериментальных данных в целом лучше согласуется с радикальным механизмом расщепления ROOOH, первая стадия которого — гомолиз связи ROOOH (схема 1, путь *b*).

Самоассоциация ROOOH, а также образование межмолекулярных водородных связей (димеры ГТО, ассоциация с растворителем) обуславливает низкий выход радикалов из клетки растворителя.^{128, 129} Дополнительным фактором стабилизации переходного состояния реакции, протекающей по пути *b*, является повышение кислотности протона и, следовательно, упрочение водородной связи ($pK_a(\text{HOOOH}) \approx 9.5$,⁶² тогда как pK_a продукта распада — гидропероксильного радикала — 4.4¹³⁴).

При распаде гидротриоксида **6b** образуются ацетальдегид, вода, а также уксусная кислота и пероксид водорода (см. табл. 13). Первые два продукта получаются в результате диспропорционирования радикальной пары **A** (схема 1, путь *c*). Образование MeCO₂H и H₂O₂ происходит⁷⁶ в ре-

зультате конформационного поворота вокруг связи C—O в оксильном радикале **A** с последующим диспропорционированием радикальной пары **B** (схема 1, путь *d*).

Образование незначительных количеств органических пероксидных продуктов объясняется протеканием гомолитических окислительных процессов, которые идут с участием свободных радикалов, вышедших из клетки растворителя в объем.

4. Факторы, определяющие механизм термоллиза

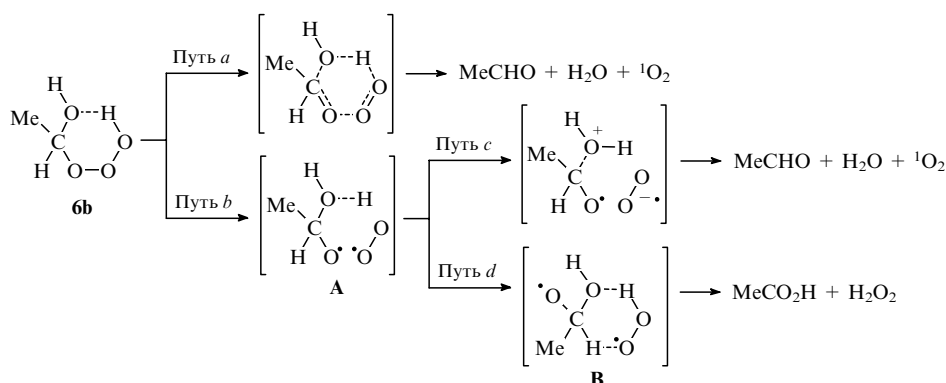
Как показано выше, для термического распада ROOOH возможны несколько путей, причем в зависимости от условий эксперимента вклад каждого из механизмов (радикального, индуцированного или молекулярного) может изменяться. Можно выделить несколько факторов, определяющих направление распада гидротриоксидов.

1. Природа атома, связанного с гидротриоксидной группой. В гидротриоксиде R¹R²R³XOOOH связь X—O тем полярнее, чем больше разность электроотрицательностей атомов X и O. Поэтому для гидротриоксидов силианов (X = Si) следует ожидать большего вклада молекулярного канала реакции. Это предположение подтверждается при сравнении закономерностей распада гидротриоксидов **8** и **20a** (см. разделы VI.1 и VI.2), которые различаются только природой атома X. Для гидротриоксидов германов и станнанов (X = Ge, Sn)³⁶ молекулярный путь разложения должен быть еще более выраженным.

2. Температура. Гидротриоксиды являются типичными пероксидными соединениями. По аналогии с последними, повышение температуры обуславливает относительный рост доли радикальных процессов, характеризующихся более высокими значениями энергий активации и предэкспоненциальных множителей. При низких температурах более вероятны процессы полярной перегруппировки без образования радикальных интермедиатов. Этот вывод подтверждается данными работы³³: образование типичного продукта радикального превращения — PhCM₂OOH — наблюдается только при относительно высоких для распада гидротриоксида диметилфенилсилана (**20a**) температурах (> -50°C) в условиях быстрой разморозки.

3. Растворитель. Как показано в разделе V.2, на скорость распада гидротриоксидов влияет как специфическая, так и неспецифическая сольватация ГТО и переходного состояния.^{18, 26} Полярные растворители ускоряют молекулярный распад ROOOH. Для гидротриоксида **20a** эффект растворителя уменьшается в ряду ацетон-d₆ > метилацетат > диметиловый эфир.³³ На гомолиз связи O—O полярность растворителя влияет меньше: скорость распада гидротриоксидов **3b** и **6k** в ацетоне, этилацетате, диэтиловом эфире приблизительно одинакова.¹⁷ Специфические взаимодействия, например образование водородных связей, повышают вязкость раствора ГТО и степень их ассоциации в растворе.

Схема 1

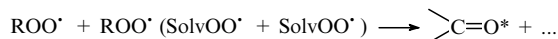
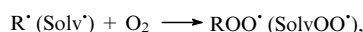
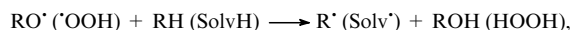
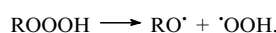


Соответственно уменьшается выход радикалов из клетки растворителя. В результате радикальный механизм переходит в скрыторади-кальный, который в эксперименте практически неотличим от молекулярного. Мы полагаем, что доля скрыторадикальных процессов при разложении ГТО кислородосодержащих органических соединений весьма велика, и при формально радикальном процессе распада инициирующая способность ROOOH мала¹²⁹ вследствие значительного клеточного эффекта.

4. Наличие гетероатома в молекуле ROOOH. С одной стороны, наличие атома кислорода в α -положении к гидротриоксидной группе является фактором, стабилизирующим положительный заряд на атоме углерода в процессе образования ROOOH (см. раздел IV.1); с другой стороны, такая структура кислородсодержащего соединения крайне выгодна для образования внутримолекулярной водородной связи. Самоассоциация ROOOH также снижает выход радикалов в объем, что проявляется в низкой инициирующей активности и практическом отсутствии влияния ингибиторов радикальных процессов на кинетику термического разложения. Такие ГТО распадаются радикальным нецепным путем. Если в молекуле ROOOH нет подходящего для образования водородной связи гетероатома, то они распадаются с высоким выходом радикалов. Последние вызывают индуцированное разложение ГТО.²⁹

5. Образование электронно-возбужденных продуктов

Как показано выше (раздел V.1), распад ROOOH сопровождается хемилюминесценцией в видимой и ИК-области спектра. Возникновение хемилюминесценции в видимой области лучше объясняется радикальным механизмом распада ГТО.

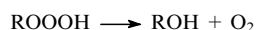


Solv — растворитель.

Эмиттерами свечения являются возбужденные карбонильные соединения, образующиеся при рекомбинации пероксильных радикалов.¹³⁸ Источником пероксильных радикалов является, по-видимому, растворитель SolvH (или RH, если синтез гидротриоксидов проводят в среде субстрата).

Увеличение клеточного эффекта снижает роль свободно-радикальных процессов и вероятность образования триплетно-возбужденных карбонильных соединений. Действительно, термический распад гидротриоксида **6b** не приводит к свободным радикалам,¹²⁸ при этом и свечение в видимой области спектра не наблюдается.

В ИК-области излучает синглетный кислород $^1\Delta_g$. Механизм его образования менее определен. Выход $^1\text{O}_2$, установленный с помощью полиароматических ловушек синглетного кислорода, примерно одинаков как для гидротриоксида силана **20a** (25–60%),³³ распадающегося молекулярным путем, так и для гидротриоксида **3b** (25–45%),¹⁷ разложение которого протекает преимущественно гомолитически. Недостатком такого способа определения выхода $^1\text{O}_2$ является возможность прямого окисления ловушки гидротриоксидом, что может сильно исказить результаты измерения. Однако, возможно, выход $^1\text{O}_2$ в обоих процессах примерно одинаков. Образование синглетного кислорода по реакции



вполне вероятно с термохимической точки зрения. Известно,⁶⁹ что энтальпии образования спиртов ROH и соответствующих гидропероксидов связаны простым соотношением

$$\Delta_f H^0(\text{ROOH}) = \Delta_f H^0(\text{ROH}) + 19.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (19)$$

С учетом уравнения (11) имеем

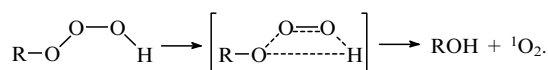
$$\Delta_f H^0(\text{ROOOH}) = \Delta_f H^0(\text{ROH}) + 36.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (20)$$

Таким образом, согласно уравнению (20), реакция разложения ROOOH на ROH и молекулу O_2 (высота активационного барьера $\sim 10 + 36.8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) имеет энергетический запас, достаточный для заселения синглетного $^1\Delta_g$ уровня кислорода (22.5 ккал $\cdot \text{моль}^{-1}$). Естественно, синглетный кислород также способен эффективно генерироваться по радикальному каналу, ведущему к тем же продуктам и характеризующемуся более высокой энергией активации.

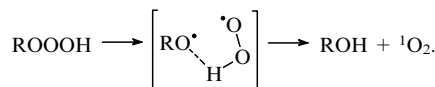
Следует отметить, что, несмотря на отсутствие свободных радикалов и хемилюминесценции в видимой области, при распаде гидротриоксида **6b** регистрируется яркая хемилюминесценция в ИК-области.^{16, 18} Это свидетельствует об образовании $^1\text{O}_2$ в скрыторадикальных процессах.

По-видимому, генерация синглетного кислорода может протекать одновременно по нескольким механизмам.

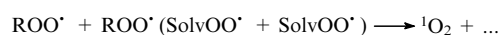
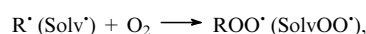
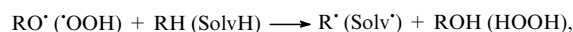
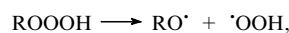
Путь *a* (молекулярный)



Путь *b* (скрыторадикальный)



Путь *c* (радикально-цепной)



Несомненно, пути образования синглетного кислорода при термическом распаде ГТО до конца не ясны и заслуживают дальнейшего изучения.

VII. Органические гидротриоксиды как окислительные реагенты

Общезвестна высокая реакционная способность перкислот и гидропероксидов ROOH (R — алкил, арил, ацил), содержащих активный кислород.^{139, 140} Гидротриоксиды, имеющие два активных атома кислорода, являются высокоактивными окислителями ненасыщенных (алкены, диены, аллены) и гетероорганических соединений (амины, фосфины, фосфиты, сульфиды, сульфоксиды, илиды серы). При этом в качестве собственно окислительного реагента может выступать как молекула ROOOH, так и синглетный кислород, образующийся при ее распаде.

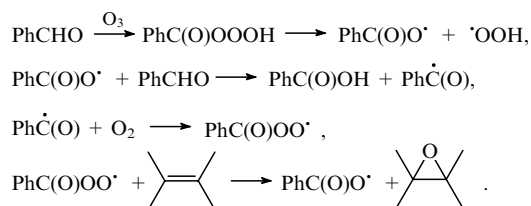
1. Окисление ненасыщенных соединений

В результате взаимодействия ROOOH с ненасыщенными соединениями в зависимости от строения субстрата могут быть получены эпоксиды, гидропероксиды, эндопероксиды, 1,2-диоксетаны (или продукты их последующих превращений в реакционной среде).

а. Получение эпоксидов

Эпоксидование алкенов при -50°C в CHCl_3 под действием ROOH было рассмотрено на примере реакции триметилсилилциклогекс-3-ена с гидротриоксидами **1a**, **6f**, **h** (выход триметилсил-3,4-эпоксициклогексена составляет ~ 60 , 13 и 6% соответственно в расчете на $\Delta[\text{ROOH}]$).¹⁴¹

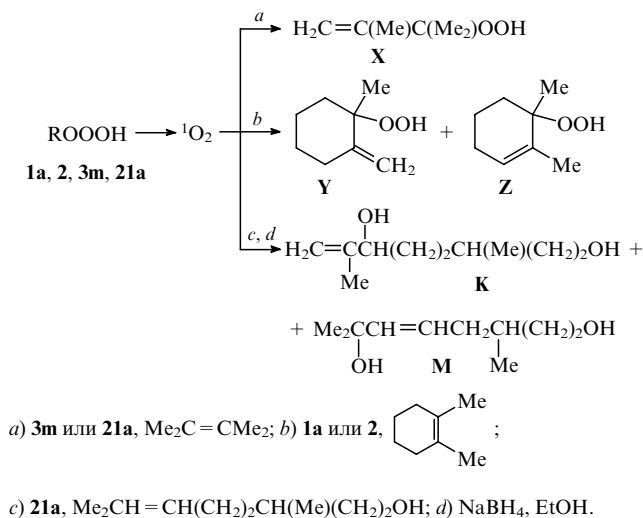
По-видимому, эпоксидование гидротриоксидом **1a** протекает аналогично реакции Прилежаева.¹³⁹ Кроме того, учитывая сравнительно высокую долю канала радикального распада гидротриоксида **1a** (см. табл. 17), нельзя также исключить вклад радикального канала в суммарный процесс образования эпоксида.^{137, 142}



б. Получение гидропероксидов

Гидропероксиды можно получить окислением непредельных соединений синглетным кислородом, образующимся при распаде гидротриоксидов. Обработка гидропероксидов восстановителями приводит к соответствующим спиртам. Эта методология используется в синтезе природных соединений. По такой схеме происходит окисление тетраметилэтилена гидротриоксидами **3m**¹³ и **21a**,³⁵ 1,2-диметилциклогексена гидротриоксидами **1a** и **2** (схема 2).¹⁴

Схема 2



Результаты представлены в табл. 20. Следует отметить, что при окислении 1,2-диметилциклогексена соотношение продуктов реакции **Y** и **Z** в обоих случаях $\sim 9:1$, что харак-

Таблица 20. Выходы соединений **X**, **Y**, **Z**, **K**, **M**.

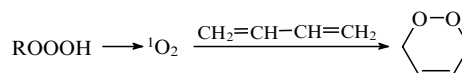
Реа- гент	T, °C	Растворитель	Выход, %				Ссыл- ки
			X	Y	Z	K, M	
3m	−10−5	CH ₂ Cl ₂	61 ^a				13
21a	−78	CH ₂ Cl ₂	40 ^b				35
1a	23	RH	51.3 ^a	51.3 ^a	5.8 ^a		14
2	23	RH		39.7 ^a	3.5 ^a		14
21a	−78	CH ₂ Cl ₂				25 ^{b, c}	35

^a В расчете на $\Delta[\text{O}_3]$; ^b в расчете на $\Delta[\text{A}]$; ^c соотношение **K** : **M** = 1 : 1.

терно для окисления этого субстрата синглетным кислородом.¹⁴³ Восстановление боргидридом натрия гидропероксидов, полученных окислением цитронеллола гидротриоксидом **21a**, дает смесь диолов **K** и **M** (1 : 1) (см. табл. 20).³⁵

в. Получение эндопероксидов

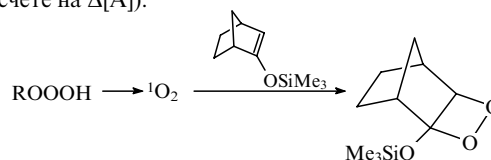
Процесс протекает по механизму [4 + 2]-циклоприсоединения генерированного синглетного кислорода к сопряженным карбо- и гетероцепным диенам.



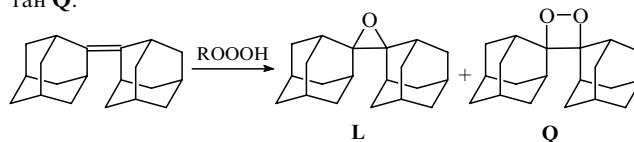
Эта реакция исследована, по-видимому, наиболее широко. Результаты приведены в табл. 21.

г. Получение 1,2-диоксетанов

В качестве примера такого процесса, который протекает по механизму [2 + 2]-циклоприсоединения выделяющегося при распаде ROOH синглетного кислорода к $\text{C}=\text{C}$ -связи субстрата, можно привести окисление (-78°C , CH_2Cl_2) 2-(триметилсилилокси)бицикло[2.2.1]гепт-2-ена в соответствующий диоксетан под действием гидротриоксида **21a** (выход 50% в расчете на $\Delta[\text{A}]$).³⁵



В результате реакции адамантилиденадамантана с гидротриоксидами **1a**, **3m**, **4h** или **6f** при -78°C в среде $\text{RH}-\text{CHCl}_3$ параллельно накапливаются эпоксид **L** и 1,2-диоксетан **Q**.



Этот процесс является интересным примером проявления двойственной реакционной способности гидротриоксидов: окислителями являются как сам ГТО, образующий эпоксид **L**, так и синглетный кислород, вступающий в реакцию [2 + 2]-циклоприсоединения, давая диоксетан **Q**.

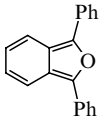
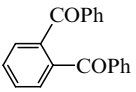
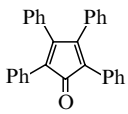
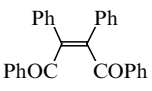
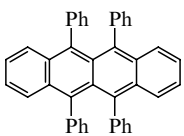
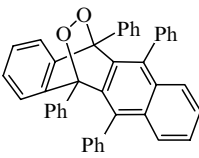
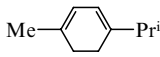
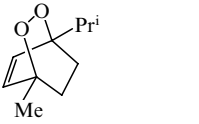
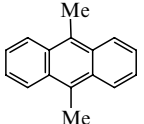
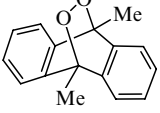
В зависимости от строения гидротриоксида и состава реакционной смеси реакция может быть направлена в сторону преимущественного образования либо эпоксида **L**, либо 1,2-диоксетана **Q**. Наибольший выход диоксетана **Q** ($\sim 85\%$ в расчете на $\Delta[\text{A}]$) достигнут при использовании гидротриоксида **4h** и при эквимольном соотношении реагентов. Наиболее эффективными эпоксилирующими агентами являются гидротриоксиды **1a** и **3m**; при соотношении субстрат : окислитель = 1 : 10 выход эпоксида **L** составляет соответственно 84 и 88% (в расчете на $\Delta[\text{A}]$).^{118, 144}

2. Окисление азотсодержащих соединений

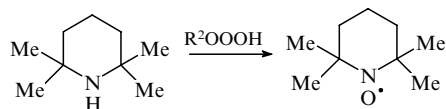
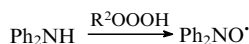
а. Вторичные амины

В результате реакции гидротриоксидов **1a**, **4h**, **6b**, **f** с дифениламином или 2,2,6,6-тетраметилпиперидином (-20°C , соотношение субстрат : окислитель $\approx 20:1$) образуются дифенилнитроксил и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил соответственно.¹⁴⁵

Таблица 21. Продукты окисления гидротриоксидами сопряженных карбо- и гетероциклических диенов.

Субстрат	Продукт реакции	Гидротриоксид	Температура, °C	Растворитель	Выход, %	Ссылки
		1a	–50	RH–CH ₂ Cl ₂	96 ^a	14
		2	–70	RH–Me ₂ CO	80 ^a	14
		3a	–23	RH	30 ^a	14
		3b	–40 ÷ –10	Me ₂ CO	45 ^a	17
				MeCO ₂ Et	—	17
		4f	–50 ÷ –40	MeCO ₂ Et	55 ^a	20
		4h	–50 ÷ –40	RH	54 ^a	20
		5a	–50 ÷ –40	MeCO ₂ Et	46 ^a	20
		5d	–50 ÷ –40	MeCO ₂ Et	85 ^a	20
		6k	–40 ÷ –10	Me ₂ CO	60 ^a	17
				MeCO ₂ Et	60 ^a	17
		20a	–70 ÷ –40	CD ₃ COD ₃	65 ^a	33
		3m	–10–5	RH–CH ₂ Cl ₂	38 ^a	13
		21a	–78	CH ₂ Cl ₂	62 ^b	35
		3m	–10–5	RH–CH ₂ Cl ₂	47 ^a	13
		21a	–78	CH ₂ Cl ₂	90 ^b	35
		21a	–78	CH ₂ Cl ₂	92 ^b	35
		21a	–78	CH ₂ Cl ₂	46 ^b	35

^a В расчете на количество озона (Δ(O₃)), израсходованное в ходе получения ROOOH; ^b в расчете на субстрат.

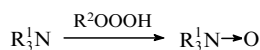


R²OOOH = **1a**, **4h**, **6b,f**.

Выход нитроксильных радикалов в расчете на израсходованный гидротриоксид невелик (~2%). Это, вероятно, связано либо с быстрой дальнейшей реакцией радикалов с ГТО,¹²⁹ либо с параллельным протеканием катализируемого амином разложения ГТО (см. раздел V.4.a).

б. Третичные амины

При –80 ÷ –50°C третичные амины селективно окисляются в соответствующие N-оксиды.^{132, 146}



R₃N — пиридин, 2-метилпиридин, 2-бромпиридин, 2,4-диметилпиридин, 2,6-диметилпиридин, хинолин, 7-нитрохинолин.

R²OOOH = **4h**, **6b,f**.

С увеличением отношения [R₃N]₀: [R²OOOH]₀ выход N-оксида в расчете на Δ[R²OOOH] возрастает. Так, при окислении пиридина гидротриоксидом **6f** выход N-оксида пиридина при соотношении реагентов ~2:1 или 20:1 составляет соответственно ~27 и 60%. Природа ГТО сравнительно слабо влияет на выход N-оксида. С увеличением основности амина соотношение Δ[R₃N⁺O]/Δ[R²OOOH] уменьшается, что вызвано катализируемым амином разложением гидротриоксида (см. раздел V.4.a).

3. Окисление фосфорсодержащих соединений

а. Фосфины

Гидротриоксиды **6b,f** при –78°C количественно окисляют трифенилфосфин в трифенилфосфиноксид, реакция завершается за время смешения реагентов.¹⁴⁷ При изменении соотношения начальных концентраций [Ph₃P]₀: [ROOOH]₀ от 1:1 до 1: ≥2 соотношение Δ[Ph₃P]: Δ[ROOOH] увеличивается с 1 до 2. Изменение стехиометрического коэффициента связывают с восстановлением гидропероксида трифенилфосфином.



Быстрая и количественная реакция восстановления ГТО избытком трифенилфосфина легла в основу метода количественного определения ГТО путем анализа непрореагировавшего Ph_3P .¹⁴⁷

В работе²⁹ реакция Ph_3P с гидротриоксидом **8** при -73°C в ацетоне была использована для идентификации ГТО **8**.

б. Фосфиты

Фосфиты количественно окисляются гидротриоксидами **1a**, **4a,h**, **5a**, **6b,d,f** в соответствующие фосфаты ($-78 \div -50^\circ\text{C}$).^{148–150}



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{Ph}, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4;$

$\text{R}^2\text{OOON} = \text{1a}, \text{4a,h}, \text{5a}, \text{6b,d,f}.$

Ароматические фосфиты окисляются несколько медленнее алифатических.¹⁴⁹ Реакционная способность фосфитов по отношению к гидротриоксиду **6f** была изучена методом конкурирующих реакций (-50°C в растворе пропан-2-ола). В качестве стандарта использовали $(\text{EtO})_3\text{P}$:



где k_r и k_0 — константы скорости реакции окисления исследуемого фосфита и триэтилфосфита соответственно, а n_r и n_0 — стехиометрические коэффициенты соответствующих реакций.

При $[\text{R}^2\text{OOON}]_0 \ll [(\text{R}^1\text{O})_3\text{P}] = [(\text{EtO})_3\text{P}]_0$ и стехиометрических коэффициентах $n_r \approx n_0 \approx 2$ относительная константа скорости

$$k_r/k_0 = [(\text{R}^1\text{O})_3\text{PO}] / [(\text{EtO})_3\text{PO}].$$

Было установлено, что существует корреляция между $\lg(k_r/k_0)$ и суммой констант Кабачника ($\sum \sigma^\Phi$) для заместителей при атоме фосфора

$$\lg(k_r/k_0) = -0.87 - 0.96 \sum \sigma^\Phi.$$

При низких значениях $[(\text{R}^1\text{O})_3\text{P}]_0 / [\text{R}^2\text{OOON}]_0$ стехиометрический коэффициент $\Delta[(\text{R}^1\text{O})_3\text{P}] / \Delta[\text{R}^2\text{OOON}] \approx 1$. С увеличением концентрации фосфита этот коэффициент возрастает, стремясь к 2. По-видимому, здесь, как и в предыдущем случае, в качестве окислителя выступает не только гидротриоксид, но и гидропероксид. Возможно, что реакция фосфита с гидропероксидом протекает в процессе размораживания реакционной массы.

При проведении реакции трифенилфосфита с гидротриоксидом **6f** в ампуле в датчике спектрометра ЯМР ($\sim 40^\circ\text{C}$ в пропан-2-оле) наблюдается химическая поляризация ядер ^{31}P в молекуле $(\text{PhO})_3\text{PO}$, что доказывает присутствие радикальных частиц.¹⁴⁹ Существенным является то, что интенсивная поляризация обнаруживается на основном продукте — фосфате. Это отличает данную систему от системы фосфит — гидропероксид, в которой сильно поляризованы ядра молекул побочных продуктов, а на основном продукте — фосфате — поляризация либо отсутствует, либо проявляется очень слабо.¹⁵¹ Добавление стирола (акцептора свободных радикалов) не уничтожает поляризацию. Отсюда следует, что поляризованные молекулы фосфата образуются в результате рекомбинации гоминеральной радикальной пары без выхода радикалов в объем.

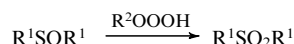
На примере окисления трифенилфосфита гидротриоксидами **1a**, **4h**, **6f** (-26°C , CH_2Cl_2) установлено, что процесс сопровождается хемилюминесценцией в видимой и ИК-области спектра.¹⁴⁴ Максимум в спектре хемилюминесцен-

ции в видимой области находится при $\lambda = 460 \pm 20$ нм. Предполагают,¹⁴⁴ что, как и при окислении фосфитов гидропероксидами, эмиттером хемилюминесценции является триплетно-возбужденный фосфат (максимум в спектре фосфоресценции трифенилфосфата находится при $\lambda = 465$ нм). Эмиттером свечения в ИК-области является синглетный кислород, образующийся в параллельной реакции термического распада ROOON .

4. Окисление серосодержащих соединений

а. Сульфоксиды

В результате окисления диметил- и дибутилсульфоксида гидротриоксидами **1**, **3m**, **4h**, **6b,f** количественно образуются соответствующие сульфоны ($-78 \div -50^\circ\text{C}$, $[\text{R}^2\text{OOON}]_0 : [\text{R}^1\text{SOR}^1]_0 \approx 1-10$, время реакции 10–12 ч).¹⁵²



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Bu}^n; \text{R}^2\text{OOON} = \text{1a}, \text{3m}, \text{4h}, \text{6b,f}.$

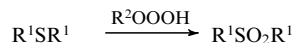
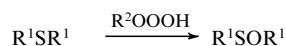
Наиболее эффективными окислителями являются гидротриоксиды **1a** и **6f**. Для полного превращения сульфоксида в сульфон необходим 3–5-кратный избыток этих реагентов.

Выход сульфона в расчете на $\Delta[\text{R}^2\text{OOON}]$ составляет, как правило, 5–30%, причем выход тем выше, чем больше термическая стабильность ГТО. Отсюда следует, что параллельно с окислением сульфоксида сравнительно быстро протекает термический распад гидротриоксида; образующийся синглетный кислород в реакции с сульфоксидом в указанных условиях мало активен. В противном случае следовало бы ожидать увеличения выхода сульфона с ростом скорости распада такого эффективного источника $^1\text{O}_2$, как, например, гидротриоксид **6f**.

Показано,³³ что перенос кислорода от гидротриоксида **20a** на субстрат $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{Me}$ ($\text{X} = \text{MeO}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}$) протекает по электрофильному механизму ($\rho = -1.1$, -78°C , Me_2CO).

б. Сульфиды

В зависимости от состава исходной реакционной смеси и продолжительности реакции сульфиды могут быть селективно окислены как в сульфоксиды, так и в сульфоны ($-78 \div -40^\circ\text{C}$).^{23, 144, 153}



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}; \text{R}^2\text{OOON} = \text{1a}, \text{4h}, \text{5a,b}, \text{6b,f,h}.$

Первый процесс реализуется при соотношении начальных концентраций $[\text{R}^2\text{OOON}]_0 : [\text{R}^1\text{SR}^1]_0 \leq 1$ (время реакции 15–30 мин).^{144, 153} Выход сульфоксида в расчете на израсходованный сульфид близок к количественному. При использовании гидротриоксидов **1a** и **6f** достигается также количественный выход при расчете на израсходованный ГТО. Вместе с тем при соотношении $[\text{6f}]_0 : [\text{R}^1\text{SR}^1]_0 = 2$ выход снижается до 50%, что свидетельствует о параллельном протекании термического распада избыточного ГТО и низкой активности выделяющегося $^1\text{O}_2$ в реакции с сульфидом.

Окисление R^1SR^1 до $\text{R}^1\text{SO}_2\text{R}^1$, протекающее, по-видимому, через стадию образования соответствующего сульфоксида R^1SOR^1 , имеет место при значительном избытке ГТО и больших временах реакции, что указывает на сравнительно низкую реакционную способность сульфоксидов по отношению к гидротриоксидам. Так, для количественного превращения дибутилсульфида в дибутилсульфон под действием гидротриоксидов **1a** или **6f** необходимо, чтобы соотношение

Таблица 22. Константы ρ для реакций окисления метиларилсульфидов гидротриоксидами.

Гидротриоксид	Растворитель	ρ	Ссылки
20a	Me ₂ CO	– 1.99	33
	MeCO ₂ Me	– 1.59	33
	n-C ₅ H ₁₄	– 1.65	33
20b	Me ₂ CO	– 1.83	33
	MeCO ₂ Me	– 1.77	33
	n-C ₅ H ₁₄	– 1.53	33
23	MeCOMe	– 1.9	34
	MeCO ₂ Me	– 1.9	34

начальных концентраций $[1a]_0 : [R^1SR^1]_0$ было ≥ 15 или $[6f]_0 : [R^1SR^1]_0 \geq 4$; выход сульфона на $\Delta[R^2OOH]$ составляет при этом ~ 7 и 25% соответственно.

Изучено ^{33, 34} окисление сульфидов 4-ХС₆H₄SMе (Х = MeO, Me, H, Cl) гидротриоксидами **20a, b** и **23** при –78°С в ацетоне, метилацетате и *n*-пентане. Основными продуктами реакции являются соответствующие сульфоксиды (выход 70–80%); сульфоны в заметных количествах не накапливаются, так как реакционная способность сульфидов в этом процессе существенно выше, чем сульфоксидов. Для окисления гидротриоксидами **20a, b** и **23** определены параметры ρ в разных растворителях (табл. 22). Установлено, что окислитель является электрофильным агентом.

в. Илиды серы

Окисление илида Me₂S⁺–CHCO₂Et избытком гидротриоксида **6f** приводит к смеси продуктов окисления и деструкции Me₂S(O)CHCO₂Et : EtOC(O)CHO : Me₂SO : Me₂SO₂ в соотношении 2.1 : 4.5 : 1.8 : 1.0 (–78 ÷ –60°С, $[ROOH]_0 : [илид]_0 \approx 4.5$).¹⁵⁴

* * *

Из настоящего обзора видно, что триоксиды нашли широкое применение в органическом синтезе. Они могут быть использованы как окислительные реагенты, источники синглетного кислорода и инициаторы свободно-радикальных реакций. Реакции органических ГТО осуществляются в мягких условиях, что расширяет возможности получения многих практически важных соединений. Можно надеяться, что по мере накопления экспериментального материала органические гидротриоксиды займут достойное место в арсенале синтетических методов.

Литература

1. P.S.Bailey. *Ozonation in Organic Chemistry. Vol. 1.* Academic Press, New York; San Francisco; London, 1978
2. V.Karnojitzky. *Double Liason-Chim. Peint.*, **30**, 14 (1983)
3. B.Plesničar. In *The Chemistry of Peroxides. Vol. 16.* (Ed. S.Patai). Wiley, Chichester, 1983. P. 483
4. B.Plesničar. In *Organic Polyoxides.* (Ed. W.Ando). Wiley, New York, 1992. P. 479
5. А.Ф.Хализов, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Кинетика и катализ*, **40**, 216 (1999)
6. C.C.Price, A.L.Tumolo. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4691 (1964)
7. H.M.White, P.S.Bailey. *J. Org. Chem.*, **30**, 3037 (1965)
8. J.F.Batterbee, P.S.Bailey. *J. Org. Chem.*, **32**, 3899 (1967)
9. M.C.Whiting, A.J.N.Bolt, J.H.Parish. *Adv. Chem. Ser.*, (77), 4 (1968)
10. G.A.Hamilton, B.S.Ribner, T.M.Hellman. *Adv. Chem. Ser.*, (77), 15 (1968)
11. P.Deslongchamps, C.Moreau. *Can. J. Chem.*, **49**, 2465 (1971)
12. J.D.Austin, L.Spialter. *Adv. Chem. Ser.*, (77), 26 (1968)
13. R.W.Murray, W.C.Lumma, J.W.-P.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3205 (1970)
14. F.E.Stary, D.E.Emge, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1880 (1976)
15. F.E.Stary, D.E.Emge, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5671 (1974)
16. Н.Н.Кабальнова. Дис. канд. хим. наук. ИХ БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1988
17. B.Plesničar, F.Kovač, M.Schara. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 214 (1988)
18. С.Л.Хурсан. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1999
19. F.Kovač, B.Plesničar. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 122 (1978)
20. F.Kovač, B.Plesničar. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2677 (1979)
21. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, Н.Н.Кабальнова, Н.М.Шишлов, Р.А.Садыков, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстикова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 317 (1986)
22. W.A.Pryor. In *Oxygen and OxyRadicals in Chemistry and Biology.* (Eds M.A.Rodgers, E.L.Powers). Academic Press, New York, 1981. P. 133
23. Э.М.Курамшин, Л.Г.Кулак, С.С.Злотский, Д.Л.Рахманкулов. *Журн. орг. химии*, **22**, 1986 (1986)
24. Н.Я.Шафиков, Р.А.Садыков, В.В.Шерешовец, А.А.Панасенко, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1923 (1981)
25. Н.Я.Шафиков. Дис. канд. хим. наук. ИХ БФАН СССР, Уфа, 1985
26. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 304 (1988)
27. В.В.Шерешовец, Н.Н.Кабальнова, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстикова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1660 (1985)
28. W.A.Pryor, N.Ohto, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5813 (1982)
29. W.A.Pryor, N.Ohto, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3614 (1983)
30. M.Zarth, A.de Meijere. *Chem. Ber.*, **118**, 2429 (1985)
31. E.V.Avzyanova, Q.K.Timerghazin, A.F.Khalizov, S.L.Khursan, L.V.Spirikhin, V.V.Shereshovets. *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 87 (2000)
32. E.V.Avzyanova, Q.K.Timerghazin, A.F.Khalizov, S.L.Khursan, L.V.Spirikhin, V.V.Shereshovets. *Mendeleev Commun.*, 227 (1997)
33. B.Plesničar, J.Cerkovnik, J.Koller, F.Kovač. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4946 (1991)
34. J.Cerkovnik, B.Plesničar. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12169 (1993)
35. E.J.Corey, M.M.Mehrotra, A.U.Khan. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2472 (1986)
36. M.Koenig, J.Barrau, N.Ben-Hamida. *J. Organomet. Chem.*, **356**, 133 (1988)
37. Б.И.Тарунин, В.Н.Тарунина, Ю.А.Курский. *Журн. общ. химии*, **58**, 1060 (1988)
38. Е.В.Авзянова, Н.Н.Кабальнова, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 375 (1996)
39. Q.K.Timerghazin, N.M.Shishlov, N.N.Kabalnova, S.L.Khursan, V.V.Shereshovets. *Mendeleev Commun.*, 231 (1997)
40. Т.В.Ягодковская, Д.Ю.Жогин, Л.И.Некрасов. *Журн. физ. химии*, **49**, 2683 (1975)
41. Г.А.Щембелов, Т.В.Ягодковская, Л.И.Некрасов. *Журн. физ. химии*, **50**, 772 (1976)
42. М.Р.Хаджи-Оглы, И.П.Глориезов, Т.В.Ягодковская, Л.И.Некрасов. *Журн. физ. химии*, **57**, 1910 (1983)
43. С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1356 (1996)
44. L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 289 (1971)
45. L.Radom, W.J.Hehre, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2371 (1972)
46. R.J.Blint, M.D.Newton. *J. Chem. Phys.*, **95**, 6220 (1973)
47. B.Plesničar, S.Kaiser, A.Ažman. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5476 (1973)
48. B.Plesničar, D.Kocjan, S.Murovec, A.Ažman. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3143 (1976)
49. D.Cremer. *J. Chem. Phys.*, **69**, 4456 (1978)
50. C.F.Jackels, D.H.Phillips. *J. Chem. Phys.*, **84**, 5013 (1986)
51. C.Gonzalez, J.Theisen, L.Zhu, H.B.Schlegel, W.L.Hase, E.W.Kaiser. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6784 (1991)
52. J.Koller, B.Plesničar. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2470 (1996)
53. J.Koller, M.Hodošček, B.Plesničar. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2124 (1990)
54. D.J.Mckay, J.S.Wright. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1003 (1998)
55. M.Liedtke, A.H.Saleck, K.M.T.Yamada, G.Winnewisser, D.Cremer, E.Kraka, A.Dolgnier, J.Hahn, S.Dobos. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11204 (1993)
56. D.Cremer. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1898 (1979)

57. D.Cremer. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1911 (1979)
58. S.W.Benson. *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York, 1976
59. P.A.Giguere, K.Herman. *Can. J. Chem.*, **48**, 3473 (1970)
60. Д.Пиментел, О.Мак-Келллан. *Водородная связь*. Мир, Москва, 1964
61. Н.Д.Соколов. *Водородная связь*. Наука, Москва, 1981
62. В.Н.И. Bielski, H.A.Schwarz. *J. Phys. Chem.*, **72**, 3836 (1968)
63. M.C.V.Sauer, J.O.Edwards. *J. Phys. Chem.*, **75**, 3004 (1971)
64. В.Л.Антоновский, В.А.Терентьев. В кн. *Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления*. (Под ред. Н.М.Эмануэля, К.И.Иванова, Г.А.Разуваева, Т.И.Юрженко, В.А.Шушунова, А.Т.Меняйло, Б.В.Ерофеева, А.И.Юрженко). Химия, Москва, 1969. С. 442
65. В.В.Липес, Г.А.Куркчи, Е.А.Бакова, Н.М.Грушина, Т.Н.Тимрот, Г.Н.Кошель, В.Л.Антоновский. *Кинетика и катализ*, **26**, 560 (1985)
66. С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Кинетика и катализ*, **40**, 167 (1999)
67. S.W.Benson, J.H.Buss. *J. Chem. Phys.*, **29**, 546 (1958)
68. S.W.Benson, R.Shaw. In *Organic Peroxides. Vol. 1*. (Ed. D.Swern). Wiley-Interscience, New York, 1970. P. 105
69. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Журн. физ. химии*, **62**, 304 (1988)
70. Т.Н.Лай, J.W.Bozzelli. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9505 (1997)
71. Т.Р.В. Jungkamp, J.H.Seinfeld. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 15 (1996)
72. Ю.Я.Ван Чин Сян, Н.С.Качурина. *Вест. Нижегородск. гос. ун-та им. Н.И.Лобачевского*, 29 (1996)
73. S.W.Benson. *J. Chem. Phys.*, **33**, 306 (1960)
74. S.W.Benson. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3922 (1964)
75. P.S.Nangia, S.W.Benson. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1138 (1979)
76. P.S.Nangia, S.W.Benson. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3105 (1980)
77. J.S.Francisco, I.H.Williams. *Int. J. Chem. Kinet.*, **20**, 455 (1988)
78. K.Adamic, J.A.Howard, K.U.Ingold. *Can. J. Chem.*, **47**, 3803 (1969)
79. J.E.Bennett, D.M.Brown, B.Mile. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 397 (1970)
80. S.L.Khursan, V.V.Shereshovets, N.M.Shishlov, A.F.Khalizov, V.D.Komissarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52**, 249 (1994)
81. Е.Г.Кипарисова, И.Б.Рабинович. *Докл. АН СССР*, **199**, 1075 (1971)
82. С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец, А.Ф.Хализов, А.И.Волошин, В.Д.Комиссаров, В.П.Казаков. *Изв. АН Сер. хим.*, 2056 (1993)
83. А.Ф.Хализов, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН Сер. хим.*, 61 (1999)
84. С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН Сер. хим.*, 2190 (1996)
85. С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН Сер. хим.*, 327 (1996)
86. С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН Сер. хим.*, 1129 (1996)
87. Т.Р.В. Jungkamp, J.H.Seinfeld. *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 371 (1996)
88. S.W.Benson. *Oxid. Commun.*, **2**, 169 (1982)
89. P.T.Chou, M.L.Martinez, S.L.Studer. *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 46 (1990)
90. Т.В.Ягодковская, Л.И.Некрасов. *Журн. физ. химии*, **51**, 2434 (1977)
91. X.Deglise, P.A.Giguere. *Can. J. Chem.*, **49**, 2242 (1971)
92. J.L.Arnau, P.A.Giguere. *J. Chem. Phys.*, **60**, 270 (1974)
93. D.Swern, A.H.Clements, T.M.Luong. *Anal. Chem.*, **41**, 412 (1969)
94. B.Plesničar, J.Cerkovnik, T.Tekavec, J.Koller. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8005 (1998)
95. B.Plesničar, J.Cerkovnik, T.Tekavec, J.Koller. *Chem. Eur. J.*, **6**, 809 (2000)
96. R.E.Erickson, R.T.Hansen, J.Harkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6777 (1968)
97. D.Tal, E.Keinan, Y.Mazur. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 502 (1979)
98. T.M.Hellman, G.A.Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1530 (1974)
99. D.H.Giamalva, D.F.Church, W.A.Pryor. *J. Org. Chem.*, **53**, 3429 (1988)
100. В.Д.Комиссаров. Дис. д-ра хим. наук. ИХ БРЦ УрО АН СССР, Уфа, 1990
101. D.G.Hendry, T.Mill, L.Piszkiwicz, J.A.Howard, H.K.Eigenmann. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **3**, 937 (1974)
102. Л.Меландер, У.Сондерс. *Скорости реакций изотопных молекул*. Мир, Москва, 1983
103. W.A.Pryor, G.J.Gleicher, D.F.Church. *J. Org. Chem.*, **49**, 2574 (1984)
104. P.S.Bailey, J.W.Ward, T.P.Carter, E.Nieh, C.M.Fischer, A.I.Y.Khashab. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6136 (1974)
105. В.В.Шерешовец, В.Д.Комиссаров, Л.Г.Галимова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2632 (1980)
106. В.В.Шерешовец, Л.Г.Галимова, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2488 (1981)
107. В.В.Шерешовец, Н.М.Коротаева, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1684 (1985)
108. V.V.Shereshovets, R.K.Yanbaev, V.D.Komissarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **46**, 7 (1992)
109. R.K.Yanbaev, V.V.Shereshovets, V.D.Komissarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 255 (1992)
110. Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке. *Химическая термодинамика органических соединений*. Мир, Москва, 1971
111. J.L.Holmes, F.P.Lossing, P.M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9723 (1991)
112. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Кинетика и катализ*, **37**, 51 (1996)
113. Q.K.Timerghazin, S.L.Khursan, V.V.Shereshovets. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **489**, 87 (1999)
114. N.Yoneda, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3113 (1977)
115. G.A.Olah, N.Yoneda, D.G.Parker. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5261 (1976)
116. A.L.J.Beckwith, C.L.Bodkin, T.Duong. *Aust. J. Chem.*, **30**, 2177 (1977)
117. Г.Л.Шарипов, В.В.Шерешовец, В.П.Казаков, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1216 (1985)
118. В.В.Шерешовец, Г.Л.Шарипов, Н.Н.Кабальнова, В.П.Казаков, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **22**, 2549 (1986)
119. В.В.Шерешовец, В.Д.Комиссаров, С.И.Масленников, Н.Н.Кабальнова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2631 (1982)
120. V.V.Shereshovets, N.N.Kabalnova, V.D.Komissarov, V.K.Mavrodiev, B.M.Lerman, T.A.Belogaeva, G.A.Tolstikov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **41**, 251 (1990)
121. Н.Н.Кабальнова, В.В.Шерешовец, А.С.Воробьев, И.А.Русаков, А.А.Фурлей, Ю.И.Муринов. *Изв. АН Сер. хим.*, 2132 (1993)
122. Н.Н.Кабальнова, В.В.Шерешовец, Ю.И.Муринов, Д.В.Казаков, Г.Р.Абузарова, Г.А.Толстиков. *Изв. АН Сер. хим.*, 57 (1996)
123. А.А.Красновский. *Журн. прикл. спектроскопии*, **32**, 852 (1980)
124. A.M.Caminade, F.ElKhatib, M.Koenig, J.M.Aubry. *Can. J. Chem.*, **63**, 3203 (1985)
125. Q.J.Niu, G.D.Mendenhall. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 165 (1992)
126. А.Ф.Хализов. Дис. канд. хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1997
127. Х.С.Багдасарьян. *Успехи химии*, **53**, 1073 (1984)
128. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1668 (1984)
129. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, Р.А.Садыков, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2208 (1989)
130. В.Е.Зубарев, В.Н.Белевский, Л.Т.Бугаенко. *Успехи химии*, **48**, 1361 (1979)
131. W.A.Pryor, D.G.Prier, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2883 (1983)
132. В.В.Шерешовец, Л.А.Бачанова, У.М.Джемилев, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2447 (1985)
133. V.V.Shereshovets, N.N.Kabalnova, N.M.Korotaeva, V.D.Komissarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **34**, 231 (1987)
134. G.Czapski, B.H.J.Bielski. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2180 (1963)
135. Е.Т.Денисов. *Кинетика гомогенных химических реакций*. Высшая школа, Москва, 1978
136. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе. Т. 9. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1981, 158 с.
137. Е.Т.Денисов, В.В.Азатян. *Ингибирование цепных реакций*. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1997
138. В.Я.Шляпинтох, А.А.Кефели, В.И.Гольденберг, С.Д.Разумовский. *Докл. АН СССР*, **186**, 1132 (1969)
139. Е.Н.Прилежаева. *Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление*. Наука, Москва, 1974
140. Г.А.Толстиков. *Реакции гидроперекисного окисления*. Наука, Москва, 1976

141. В.В.Шерешовец, В.Д.Комиссаров, Л.А.Бачанова, И.А.Гайлюнас, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1929 (1981)
142. Е.Т.Денисов, Н.И.Мицкевич, В.Е.Агабеков. *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*. Наука и техника, Минск, 1975
143. C.S.Foote. *Acc. Chem. Res.*, **1**, 104 (1968)
144. В.В.Шерешовец. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ УрО РАН, Уфа, 1992
145. В.В.Шерешовец, Р.А.Садыков, Л.А.Бачанова, А.А.Панасенко, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1675 (1982)
146. В.В.Шерешовец, Л.А.Бачанова, В.Д.Комиссаров, Н.С.Востриков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1922 (1982)
147. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, Н.Я.Шафиков, Р.А.Садыков, А.А.Панасенко, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1177 (1982)
148. В.В.Шерешовец, В.Д.Комиссаров, Л.А.Бачанова, Р.Ш.Бурханова, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **19**, 892 (1983)
149. V.V.Shereshovets, L.A.Bachanova, V.D.Komissarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **25**, 313 (1984)
150. Э.И.Гольдфарб, В.В.Шерешовец, Р.К.Янбаев, О.А.Черкасова, В.Д.Комиссаров, Н.А.Мукменева, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 493 (1988)
151. А.Д.Першин, Д.Г.Победимский, В.А.Курбатов, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 581 (1975)
152. В.В.Шерешовец, Л.А.Бачанова, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **21**, 482 (1985)
153. В.В.Шерешовец, В.Д.Комиссаров, Н.Я.Шафиков, Л.А.Бачанова, В.С.Колосницын, Ю.Е.Никитин, Г.А.Толстиков. *Журн. орг. химии*, **19**, 225 (1983)
154. В.В.Шерешовец, Ф.З.Галин, А.А.Еличев, Н.М.Коротаева, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 718 (1988)

ORGANIC HYDROTRIOXIDES

V.V.Shereshovets, S.L.Khursan, V.D.Komissarov, G.A.Tolstikov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences

71, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)235-6066

Bashkir State University

32, Ul. Frunze, 450074 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)233-1677

N.N.Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry,

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

9, Prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)335-4752

The results of studies of the regularities of synthesis, structure, thermochemistry and oxidative properties of organic hydrotrioxides are generalised. Primary attention is paid to the analysis of thermal and catalytic decomposition of ROOOH, generation of free radicals and singlet oxygen. The problems of the mechanisms of formation and decomposition of organic hydrotrioxides are also briefly considered.

Bibliography — 154 references.

Received 28th September 2000