

Диоксираны: от окислительных превращений до хемилюминесценции

В.П.Казаков, А.И.Волошин, Д.В.Казаков

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

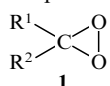
Обобщен экспериментальный материал по химии нового класса высокоэффективных окислительных реагентов — диоксиранов. Рассмотрены основные методы получения диоксиранов, а также реакции, в которых диоксираны являются интермедиатами. Дано исчерпывающее представление об одном из главных свойств диоксиранов — способности в мягких условиях быстро и селективно окислять органические соединения различных классов (алканы, алкены, их функционально замещенные производные, содержащие гетероатомы, металлоорганические соединения). Обсуждаются различные аспекты и механизмы этих реакций. Особое внимание уделено анализу механизмов распада диоксиранов в отсутствие окисляемых субстратов. Освещена одна из наиболее привлекательных сторон химии диоксиранов — хемилюминесценция (обсуждаются механизмы образования возбужденных продуктов при термическом и каталитическом распаде, а также при фотохимической активации). Библиография — 401 ссылка.

Оглавление

I. Введение	283
II. Методы получения диоксиранов и их спектральные характеристики	284
III. Реакции термического распада диоксиранов	288
IV. Диоксираны как окислители	293
V. Хемилюминесценция и фотохимия диоксиранов	306
VI. Заключение	312

I. Введение

Последние двенадцать лет стали годами стремительного развития химии трехчленных циклических пероксидов — диоксиранов **1**.



После появления в 1985 г. работы ¹ по успешному синтезу ряда изолированных[†] алкилдиоксиранов, последние стали

В.П.Казаков. Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической физики ИОХ УНЦ РАН. Телефон: (347)235–6111, e-mail: chemlum@ufanet.ru
Область научных интересов: комплексные соединения *f*- и *d*-элементов (кинетика и термодинамика); химия возбужденных состояний *f*- и *d*-элементов; радиационная химия и радиотермолюминесценция; реакции соединений ксенона (XeF₂, XeO₃); хемилюминесценция урана, лантаноидов, а также высокоэнергетических молекул 1,2-диоксетанов и диоксиранов; синглетный кислород.

А.И.Волошин. Доктор химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (347)235–6111.

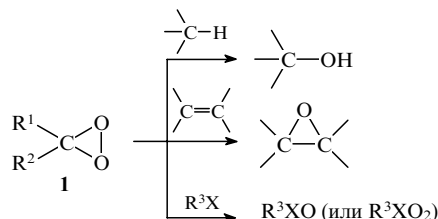
Область научных интересов: комплексные соединения *f*- и *d*-элементов, химия возбужденных состояний *f*- и *d*-элементов, диоксетаны, диоксираны.

Д.В.Казаков. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (347)235–6111.

Область научных интересов: хемилюминесценция и ее механизмы, химия диоксиранов и синглетного кислорода.

Дата поступления 16 июня 1998 г.

доступны для широкого использования. С тех пор они находятся в центре повышенного внимания химиков, и количество посвященных им публикаций неуклонно растет. Чем же вызван такой интерес? Главная причина заключается в исключительной реакционной способности этих соединений, удивительно хорошо сочетающейся с селективностью окисления. Наиболее характерными реакциями диоксиранов являются реакции окислительной функционализации алканов, алкенов и их функционально замещенных производных, содержащих гетероатомы (X):

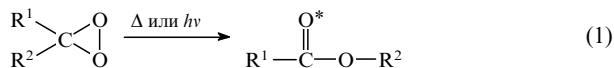


Именно это обстоятельство привлекает к диоксиранам внимание химиков, работающих в области синтетической органической химии. Наиболее часто используются диметилдиоксиран (**1a**) и метил(трифторметил)диоксиран (**1b**),

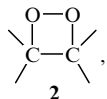
[†] Здесь и далее под «изолированными диоксиранами» понимаются выделенные из реакционной массы растворы диоксиранов в соответствующем кетоне или в соответствующем растворителе. Общепринятый в литературе термин «изолированный диоксиран», отражающий особенности пероксидного метода синтеза диоксиранов (см. раздел II), применяется для того, чтобы отличить случаи использования изолированных диоксиранов от тех, когда диоксираны генерируются *in situ* и не выделяются из реакционной смеси.

окислительным возможностям которых посвящено огромное количество публикаций, в том числе и ряд прекрасных обзоров^{2–9}, имеющих в основном синтетическую направленность.

Однако этим свойства диоксиранов не исчерпываются. Другой, не менее важной их особенностью является хемилюминесценция (ХЛ). В последнее время выяснилось, что диоксираны обладают весьма привлекательным свойством — способностью образовывать продукты в электронно-возбужденном состоянии, как при термическом распаде, так и при фотохимической активации.^{6, 10–17}



Работы в этой области начаты недавно и принадлежат в основном авторам данного обзора. Однако даже на основании этой сравнительно немногочисленной серии исследований можно реально оценить широкие возможности и перспективы, которые открываются перед исследователями в удивительном мире хемилюминесценции диоксиранов. И хотя трудно сказать, в какой степени диоксираны смогут составить «конкуренцию» своим химическим родственникам — 1,2-диоксетанам (**2**)^{18–22}



можно с уверенностью утверждать, что эти трехчленные циклические пероксиды уже заняли особое место в мире светящихся реакций.

Повышенное внимание к диоксиранам вызвано также тем обстоятельством, что они представляют собой изомерную форму карбонилпероксидов $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ (**3**) — окислителей и важных реакционноспособных интермедиатов во многих окислительных процессах.^{23–32} Несмотря на существенные различия в поведении диоксиранов и карбонилпероксидов при рассмотрении механизмов некоторых реакций окисления часто приходится учитывать и те и другие. Более того, фотоциклизация карбонилпероксидов **3** в диоксираны **1** является главным способом получения последних в матрице.³³

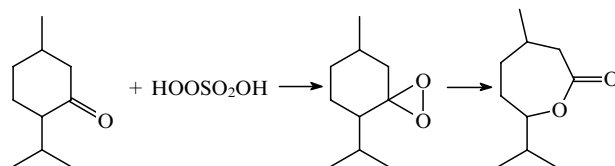
Представляет интерес механизм распада диоксиранов в отсутствие легкоокисляемых партнеров. В равной степени интересен вопрос о механизме их реакций с алканами, неожиданно ставший предметом острой дискуссии (см., например, работы^{34–39}).

Имеются основания полагать, что диоксираны могут образовываться в верхних слоях атмосферы^{1, 3, 40} в результате взаимодействия олефинов и озона.^{41–44} Исследование газофазных реакций диоксиранов с полиароматическими углеводородами (ПАУ),^{3, 45–47} в том числе приводящих к канцерогенным соединениям (что может повлиять на экологию нашей планеты), может способствовать более глубокому пониманию процессов, происходящих в атмосфере.

Эти и многие другие вопросы подробно рассмотрены в настоящем обзоре, который, как мы надеемся, будет интересен не только химикам-синтетикам, но и специалистам в области физической химии.

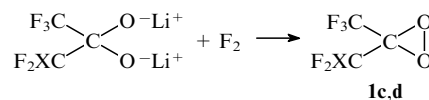
II. Методы получения диоксиранов и их спектральные характеристики

Химия диоксиранов имеет почти столетнюю историю. В 1899 г. Байер и Виллигер,⁴⁸ изучая реакцию ментона с монопероксисерной кислотой, постулировали, что образованию соответствующего лактона предшествует образование циклического кислородсодержащего интермедиата — диоксирана.



Сегодня эта реакция носит имена авторов. Они были первыми, кто внес термин «диоксиран» в научную литературу. Следующее упоминание о диоксиранах относится к 1910 г., когда Харрис⁴⁹ предположил, что при распаде 1,2,3-триоксоланов, образующихся при озонировании олефинов, получаются карбонилпероксид и пероксид, которому автор приписал структуру диоксирана.

Со времени выхода в свет этих двух публикаций прошло много лет, прежде чем был реально получен первый диоксиран и описаны его характеристики. Это было сделано Талботом и Томпсоном⁵⁰ в 1972 г. Авторы сообщили о получении перфтордиметилдиоксирана (**1c**) и (хлордифторметил)-(трифторметил)диоксирана (**1d**) окислением соответствующих диалкоксидов фтором. Однако данный метод не получил дальнейшего развития.



X = F (**c**), Cl (**d**).

Диоксираны **1c** и **1d** были выделены с применением низкотемпературной газовой хроматографии и имели бледно-желтую окраску как в жидком, так и в твердом состоянии (максимум поглощения в спектре диоксирана **1c** лежит при $\lambda = 306$ нм).⁵⁰ Диоксиран **1c** был охарактеризован авторами как взрывоопасный и нестабильный.⁵⁰

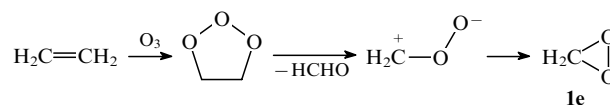
На настоящий момент можно выделить два основных направления в синтезе диоксиранов: 1) пероксидный метод (это наиболее распространенный и успешно используемый метод в синтезе диоксиранов) и 2) непероксидные методы (например, озонлиз углеводородов, реакции фотоокисления диазосоединений в матрице и некоторые другие методы).

1. Непероксидные методы синтеза диоксиранов

При рассмотрении известных непероксидных методов генерации диоксиранов мы остановились не только на тех работах, где авторам удалось выделить диоксираны и получить их спектральные характеристики, но и на тех, в которых диоксираны рассматривались лишь как возможные интермедиаты. (Последние примеры относительно немногочисленны.)

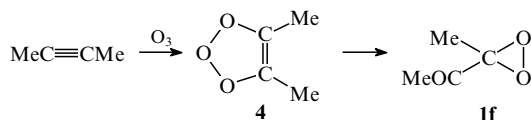
а. Озонлиз насыщенных и ненасыщенных соединений

В 1977 г. независимо двумя группами исследователей^{41–44} были представлены убедительные экспериментальные доказательства (с помощью микроволновой спектроскопии и масс-спектрометрии) образования простейшего диоксирана **1e** при газофазном озонировании ($-130 \div -75^\circ\text{C}$) этилена. Диоксиран **1e** был также обнаружен среди продуктов озонлиза пропена, винилфторида и бут-1-ена.

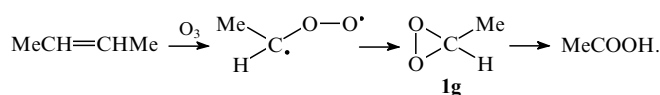


Данные микроволновой спектроскопии показали, что по сравнению с озонидом этилена диоксиран **1e** имеет более короткую связь C—O (1.3878 Å) и более длинную O—O (1.5155 Å), в озониде этилена соответствующие длины связей равны 1.416 и 1.461 Å.

Имеются сообщения^{51–59} о вовлечении диоксиранов в самые различные реакции озонирования ненасыщенных субстратов. Так, Кей и Гамильтон^{51, 52} провели озонирование бут-2-ина в CH_2Cl_2 (-70°C). Комбинируя температуру и добавки метанола к растворителю, они получили три различных соединения, способные эпексидировать олефины: первое было идентифицировано как перкислота $\text{MeC}(\text{O})\text{OOH}$, второе как триоксолан **4**, а третьему соединению была приписана структура диоксирана **1f**.



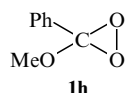
Прайер и сотр.,⁵³ проведя аналогичный эксперимент в присутствии нитрона как спиновой ловушки, наблюдали появление аддукта нитрона с ацетильным радикалом, получающимся из диоксирана **1f**. Образование уксусной кислоты при озонировании бут-2-ена в газовой фазе Буфалини с сотр.⁵⁴ объясняют протеканием следующей последовательности реакций:



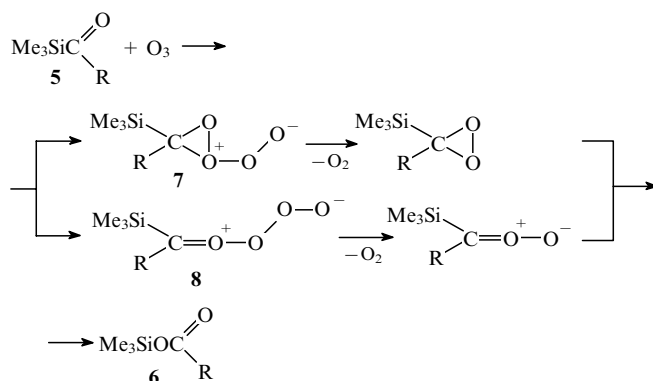
Аналогично Истман с сотр.^{55,56} объясняет образование метилацетата и эфира муравьиной кислоты при газофазном озонировании тетраметилэтилена и циклогексена.

О'Нил и Блюмштейн⁵⁷ предложили общий механизм газофазного озонолиза, основанный на вовлечении в этот процесс бирадикальной формы карбонилоксида и дальнейшем превращении бирадикала в диоксиран. Наоборот, Васани и сотр.⁵⁸ предположили прямое образование диоксирана из 1,2,3-триоксолана в ходе газофазной реакции озона с винилхлоридом.

При жидкофазном озонировании 1,2-диметокси-1,2-дифенилэтена удалось получить (метокси)фенилдиоксиран (**1h**), который был охарактеризован с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C .⁵⁹



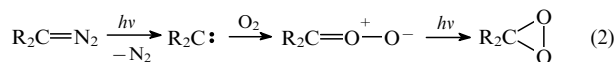
В ряде работ диоксираны рассматриваются как интермедиаты в реакциях озонирования насыщенных соединений. Так, полагают,⁶⁰ что озонлиз кетонов **5** идет через атаку озона на карбонильную группу кетона **5** с образованием соединений **7** или **8**, которые затем, элиминируя молекулу кислорода, превращаются либо в карбонилксид, либо в диоксиран (схема 1).



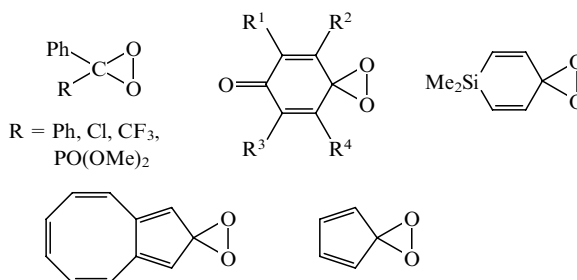
Предполагается,⁶¹ что образование ангидридов при озонировании некоторых α -дикетонов проходит по аналогичной схеме.

б. Циклизация карбониоксида в диоксиран в матрице

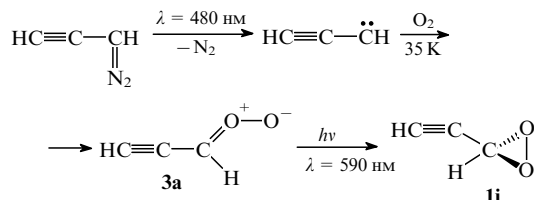
Другой аспект химии диоксиранов относится к области низкотемпературной фотохимии. В результате серии исследований^{28, 33, 62–72} удалось обнаружить новый путь образования диоксиранов — низкотемпературным облучением карбонилоксида в аргоновой матрице.



Таким путем были получены дифенилдиоксиран, фенилхлордиоксиран, фенил(трифторметил)диоксиран, фосфорилдиоксиран, серия замещенных диоксиранов на основе хинон-*O*-оксидов, кремнийсодержащие диоксираны и др.^{28, 33, 62, 65–77}

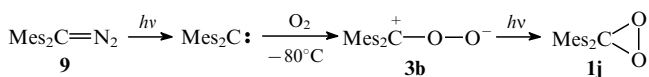


Получены доказательства образования незамещенного диоксирана **1e** при окислении карбена :CH₂ в кислородсодержащей аргоновой матрице.⁷⁸ В работе⁷⁹ сообщается о фотоциклизации пропиналь-*O*-оксида (**3a**) в пропаргилдиоксирани (**1i**).



Несмотря на то, что фотоокисление диазосоединений в матрице позволило зафиксировать ряд диоксиранов, описанный выше метод синтеза не нашел широкого применения из-за необходимости тщательного контроля за условиями фотоллиза, температурой и растворителем (во избежание побочных реакций карбенов), а также из-за нестабильности карбена и карбонилоксида. Необходимо, чтобы последние обладали достаточным временем жизни и чтобы фотораспад диазосоединения и фотоциклизация карбонилоксида происходили при тех длинах волн, где диоксиран стабилен, для предотвращения его перегруппировки в эфир. До недавнего времени полученные таким образом диоксираны были доступны для изучения лишь при низких температурах.

Однако в 1994 г. Сандеру и сотр.⁸⁰ при весьма приемлемых температурах ($\sim -80^\circ\text{C}$) удалось получить довольно устойчивый димезитилдиоксиран (**1j**). Он был синтезирован из димезитилдiazометана (**9**) через соответствующий карбонилсид **3b**, время жизни которого на несколько порядков больше, чем дифенилкарбонилсид.



Преимуществом этой системы является также то, что диоксиран **1j** не поглощает в спектральной области, необходимой для его синтеза. Позже Сандер и сотр.⁸¹ предложили

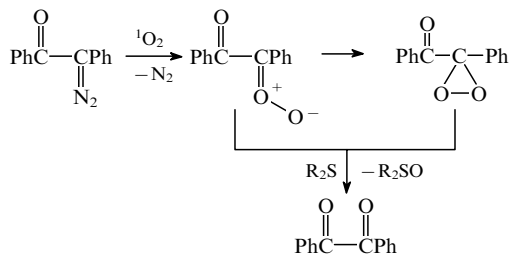
несколько удобных методик синтеза димезитилдиоксирана (**1j**), позволяющих получать его как в растворе, так и в кристаллической форме (температура плавления 62–64°C).

в. Образование диоксиранов в других непероксидных системах

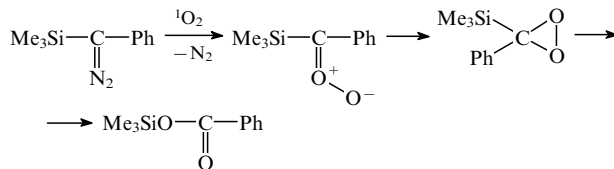
Говоря о различных непероксидных методах получения диоксиранов, следует отметить работы Руссо и ДеМарто.^{82, 83} Ими был получен и охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии дифтордиоксиран **1k**, сохраняющий стабильность в газовой фазе при комнатной температуре в течение нескольких дней (температура кипения диоксирана **1k** составляет $-80 \div -90^\circ\text{C}$, а точка плавления $< -160^\circ\text{C}$).



В ряде работ диоксираны рассматриваются как возможные интермедиаты в различных химических реакциях. Так, Андо и сотр.,^{84, 85} изучая окисление ацилзамещенных диазосоединений синглетным кислородом, пришли к выводу, что продуктами этой реакции могут быть как карбонилксид, так и диоксиран; именно они ответственны за окисление сульфидов.



Фотосенсибилизированное окисление синглетным кислородом (триметилсилил)фенилдиазометана также, по-видимому, протекает через диоксиран.⁸⁶



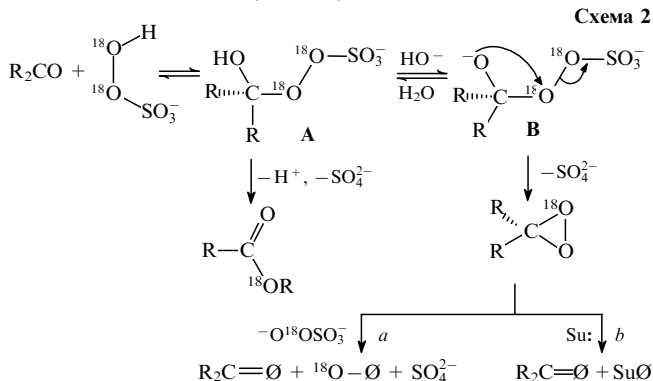
Предполагается образование диоксиранов при разложении α -азогидропероксидов пиридином,^{87–90} при окислении синглетным кислородом некоторых азинов⁹¹ и илидов,^{92, 93} в реакции карбена $^1(\text{F}_2\text{C})$ с O_2 в присутствии алкенов,⁹⁴ а также при разложении некоторых эндопероксидов.^{95, 96}

Стейнфат,^{97–100} наблюдая хемилюминесценцию при взаимодействии геминальных дихлорпроизводных углеводородов с Na_2O_2 , предположил, что свечение вызвано образующимся в качестве ключевого интермедиата диоксираном. Диоксирановый интермедиат был постулирован при объяснении механизма биолюминесценции бактерий.¹⁰¹ Недавно мы предположили, что хемилюминесценция в системе $\text{Ph}_2\text{CCl}_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, похожей на системы Стейнфата, также возникает с участием диоксирана¹² (подробнее работы по хемилюминесценции диоксиранов будут обсуждены в разделе V).

2. Пероксидный метод синтеза диоксиранов

Несмотря на удачные примеры синтеза диоксиранов с помощью описанных выше способов, наиболее удобным и широко применяемым в практике органического синтеза является пероксидный метод. Его открытию предшествовало наблюдение Монтгомери,¹⁰² обнаружившего, что неко-

торые кетоны оказывают каталитическое действие на распад монопероксисерной кислоты (кислота Каро) и ускоряют различные окислительные реакции с ее участием. В качестве интермедиата каталитического разложения H_2SO_5 Монтгомери предложил диоксиран. Несколько позже,^{103–108} методом изотопного разбавления с использованием атомов кислорода ^{18}O было доказано присутствие диоксирана в системе $\text{H}_2\text{SO}_5 - \text{R}_2\text{CO}$ (схема 2).



Su: — субстрат, O — 50% ^{16}O и 50% ^{18}O .

Именно в работах^{103–107} было впервые показано, что сам диоксиран также является сильным окислителем, способным, например, осуществлять высокоэффективное эпоксицирование олефинов (схема 2, путь b). Реакции проводились *in situ* в системе KHSO_5 (или $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot 2\text{KHSO}_5$ (оксон)) — кетон — окисляемый субстрат (Su:): при постоянном pH ≈ 7.5 . Необходимость поддержания pH 7.5 обусловлена тем, что при pH > 7.5 возрастает концентрация дианиона $-\text{O}-\text{OSO}_3^-$, который, взаимодействуя с диоксираном (схема 2, путь a), приводит к разрушению последнего, а при pH < 7.5 депротонирование интермедиата **A** практически прекращается и образование интермедиата **B** и далее диоксирана становится маловероятным.

Однако основная трудность состояла в том, что сам диоксиран мог существовать *in situ* только вместе с соответствующим кетоном, оксоном, H_2O и другими реагентами для поддержания pH, что, конечно, создавало определенные проблемы при его применении и изучении. Поэтому главной задачей было выделить диоксиран из реакционной массы. Это было успешно сделано в 1985 г. Марри и Джейраманом,¹ которые разработали процедуру получения индивидуального диоксирана **1a**, а также некоторых других алкилдиоксиранов (метилэтилдиоксирана, диэтилдиоксирана, метил-*n*-пропилдиоксирана и *n*-бутилметилдиоксирана и др.). Именно эта работа впервые сделала диоксираны доступными для изучения и открыла дорогу их широкому использованию.

Ключевым моментом в методе Марри¹ являлось то, что реакцию оксона с исходным кетоном проводили в токе инертного газа и при поддержании слабого вакуума, что позволило отделить диоксиран, пары которого улавливались в охлаждаемых ловушках. Позже эта процедура была несколько модифицирована,^{109–111} однако основной принцип остался прежним. С использованием данного метода был синтезирован также диоксиран **1b**,¹¹¹ который оказался еще более реакционноспособным, чем **1a**.

Следует отметить, что методика получения диоксиранов по Марри достаточно проста и доступна для выполнения практически в любой лаборатории (см., например, работу¹¹⁰). Надо лишь помнить о необходимости тщательной очистки исходных реагентов от возможных примесей, чтобы избежать разложения диоксирана (см. раздел III), а также осторожно выбирать осушители, если требуется осушка, так как в ряде работ (см., например,^{2, 112, 113}) отмечается, что некоторые осушители влияют на стабильность

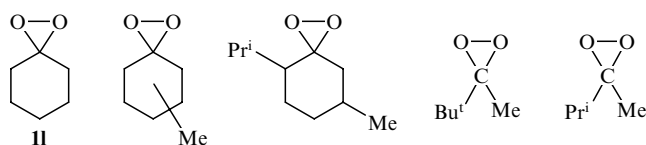
диоксирана **1a** и сокращают время его жизни. Поэтому, когда цели исследования не требуют тщательной осушки, лучше избегать этой процедуры и отделять воду путем декантирования раствора от кристаллов H_2O при низкой температуре (-75°C).

Недостатком пероксидного метода Марри является то, что диоксираны образуются в небольших количествах, а также то, что исходный кетон отгоняется из реакционной массы вместе с диоксираном. Так, концентрации диоксиранов **1a** и **1b** в растворе исходного кетона составляют всего $0.06-0.12$ и $0.65-0.82$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответственно. Концентрации других алкилдиоксиранов, полученных по этой методике, еще ниже.¹ Попытки увеличить концентрацию диоксирана **1a** путем варьирования различных условий синтеза, а также опыты по его отгонке не увенчались успехом.³ Таким образом, ацетон является неизменным «спутником» диоксирана **1a** во всех его химических превращениях.

В случае же диоксирана **1b** удалось полностью избавиться от исходного кетона — 1,1,1-трифторпропана (ТФП). Для этого полученный диоксиран растворяли в соответствующем растворителе ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, CCl_4 , CH_2Cl_2 и т. д.), затем раствор промывали бидистиллированной водой. При этом исходный кетон, который образует гидрат с водой, экстрагируется в водную фазу, а диоксиран **1b** остается в органической.¹¹⁴ Для получения более концентрированных растворов замороженные растворы диоксирана **1b** (77 K) медленно испаряли ($< 10^{-2}$ Торр) по последующим улавливанием в охлаждаемых ловушках.¹¹⁴

Похожая методика концентрирования была разработана Мессегером с сотр.^{115, 116} и для диоксирана **1a**. Метод основан на большей липофильности диоксирана **1a** по сравнению с ацетоном. И хотя в этом случае не удалось полностью избавиться от исходного ацетона, тем не менее экстракция раствора соединения **1a** в ацетоне органическим растворителем (CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3) и последующее промывание органического экстракта фосфатным буфером (pH 7) позволили получить более концентрированные растворы диоксирана **1a** ($0.23-0.35$ моль $\cdot$ л $^{-1}$).

В заключение следует отметить работу Марри и сотр.,¹¹⁷ которые сообщили о процедуре получения ряда диоксиранов



($0.2-0.8$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) из кетонов, обладающих низкой растворимостью в воде.

К сожалению, описанный выше пероксидный метод не может быть использован для синтеза других «тяжелых» диоксиранов, обладающих объемными заместителями, в частности, для получения фенилзамещенных диоксиранов.

3. Идентификация и анализ диоксиранов

Наиболее информативными и часто используемыми для идентификации диоксиранов методами являются ЯМР-, УФ- и ИК-спектроскопия. Как видно из табл. 1, общими для диоксиранов являются характерный сигнал атома углерода ($\delta \approx 100$ м.д.), связанного с пероксидной группой, в спектре ЯМР ^{13}C , а также довольно слабое поглощение в близкой УФ-области спектра ($\lambda = 300-380$ нм) благодаря «запрещенному» $n-\pi^*$ -переходу, заканчивающееся в видимой области и обуславливающее бледно-желтую окраску растворов диоксиранов (рис. 1).

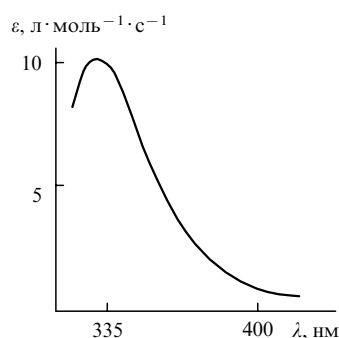


Рис. 1. Спектр поглощения диоксирана **1a**.

Таблица 1. Основные спектроскопические характеристики некоторых диоксиранов (данные взяты из работ^{1, 3, 81, 109, 111, 117}).

Диоксиран	$T, ^\circ\text{C}$	δ , м.д.				λ_{max} , нм	ϵ , л $\cdot$ моль $^{-1}$ $\cdot$ см $^{-1}$
		^1H	^{13}C	^{17}O	^{19}F		
 1a	0	1.65	102.3 ($\overline{\text{COO}}$); 22.69 ^a (Me)	302 ^b		335	10
 1b	-20	1.97 ^c	97.32 ($\overline{\text{COO}}$); 14.51 ^c (Me); 122.2 (CF_3)	297 ^c	-81.5 ^d	347	9 ^c
 1j	-40	2.19 (12H, <i>o</i> -Me) 2.24 (6H, <i>p</i> -Me) 8.82 (4H, <i>ap</i> .)	103.0 ($\overline{\text{COO}}$); 20.9 (<i>p</i> -Me); 21.6 (<i>o</i> -Me); 130.6 (<i>m</i> -C)			206, 274	10 ^{4,6} , 10 ^{3,2}
 1m	—	—	103.9 ^c ($\overline{\text{COO}}$)			333	126 ^c
 1l	-17	—	104.51 ($\overline{\text{COO}}$); 33.36, 24.68 (сигналы остальных атомов углерода)			345	

^a Спектры ЯМР ^{13}C записывались относительно Me_4Si . ^b В качестве исходного кетона был использован ацетон, меченный изотопом ^{17}O .

^c Измерения проводились в 1,1,1-трифторпропаноне. ^d Спектры ЯМР ^{19}F записывались относительно CFCl_3 . ^e Измерения проводились в метилэтилкетоне.

Для определения концентрации диоксиранов используют его реакции с метилфенилсульфидом и трифенилфосфином, иодометрическое титрование, а также спектрофотометрический метод (последний пригоден только в тех случаях, когда экстинкция диоксирана уже известна).

4. Термохимия диоксирана

Как следует из данных микроволновой спектроскопии,^{41–44} полученных для незамещенного диоксирана **1e**, в нем длина пероксидной связи (1.52 Å) имеет наибольшее значение из всех до сих пор известных. Такое напряжение пероксидного кольца должно способствовать гомолизу O—O-связи с образованием бирадикального интермедиата:



Согласно теоретическим расчетам, энергия активации этого процесса составляет ~ 15 ккал·моль^{−1}, а активационный барьер обратной реакции циклизации пренебрежимо низок:⁴ < 1 ккал·моль^{−1} (отметим, что в работе¹¹⁸, которую мы более подробно рассмотрим ниже, высказывается предположение, что энергия активации циклизации бирадикала составляет ~ 10 ккал·моль^{−1}). Из результатов изучения различных энергетических состояний диоксирана **1e**, его бирадикала и карбонилоксида следует, что диоксиран **1e** не может без существенных энергетических затрат переходить в карбонилксид, поскольку последний находится значительно выше по энергии.⁴ И действительно, не известно ни одного примера такого превращения. Обратный процесс, также требующий дополнительной энергии активации ~ 22 ккал·моль^{−1}, реализуется при облучении диоксиранов.^{28, 29, 33, 62, 65–77, 80, 81}

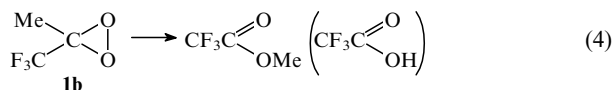
III. Реакции термического распада диоксиранов

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в изучении окислительных превращений диметил- (**1a**) и метил(трифторметил)диоксиранов (**1b**), их поведение в растворе в отсутствие легкоокисляемых субстратов по-прежнему несет в себе множество загадок и противоречий и остается наименее изученной стороной в химии диоксиранов. Сейчас в этой области происходит период накопления фактов, зачастую весьма противоречивых. Так, до сих пор нет единого мнения ни о продуктах распада диоксирана **1a**, ни о его стабильности (разные авторы приводят разные значения времени, необходимого для распада диоксирана **1a** при комнатной температуре:^{109, 112, 119} от 7 ч (данные работы¹⁰⁹) до 26 дней (данные работы¹¹²)).

«Виновниками» такой ситуации являются сами диоксираны, распад которых, очевидно, представляет сложный процесс, зависящий от многих факторов и условий.

1. Продукты и механизм распада метил(трифторметил)диоксирана

Основными продуктами распада метил(трифторметил)диоксирана (**1b**) в исходном кетоне являются метилтрифторацетат (МТФА) и продукт его гидролиза — трифторуксусная кислота.¹¹¹

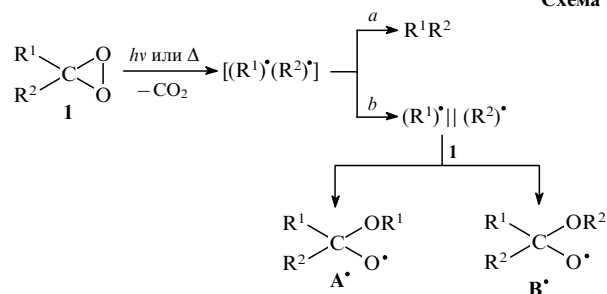


Период полураспада диоксирана **1b** в исходном кетоне, по данным работы¹¹¹, составляет ~ 20 ч при 15°C (при -20°C потеря концентрации составляет $\sim 6\%$ за 48 ч). Кроме того,

отмечается,¹¹¹ что кинетика разложения диоксирана **1b** при 0°C имеет сложный характер и подчиняется смешанному закону первого и второго порядка.

В дальнейшем, когда были получены растворы диоксирана **1b** в инертных растворителях, удалось установить полную картину его распада, реализующуюся при повышенных температурах и при действии УФ-облучения.¹¹⁴ В то время как при низких температурах диоксиран **1b** достаточно стабилен в инертных растворителях (при -20°C в CCl_4 или CH_2Cl_2 потеря концентрации соединения **1b** составляет 5–6% за 168 ч), при повышенных температурах (60°C, CCl_4) он распадается почти на 50% всего за 30 мин.¹¹⁴ Тщательное изучение продуктов термоллиза (60°C) и фотоллиза свободных от соответствующего кетона растворов диоксирана **1b** показало, что в этих условиях его распад протекает по радикально-цепному механизму¹¹⁴ с образованием МТФА, трифторметилацетата (ТФМА) и метилацетата (МА). Помимо перечисленных выше эфиров, реакционная смесь содержала также уксусную и трифторуксусную кислоты, которые, по мнению авторов,¹¹⁴ образовались в результате гидролиза ТФМА и трифторметилтрифторацетата (ТФМТФА) соответственно. Кроме того, во всех случаях было замечено выделение CO_2 . Эти факты, а также влияние O_2 на фотолитический распад, выражающееся в сильном замедлении скорости процесса и подавлении образования эфирных продуктов, убедительно свидетельствовали о радикально-цепном механизме распада диоксирана **1b** (схема 3).

Схема 3

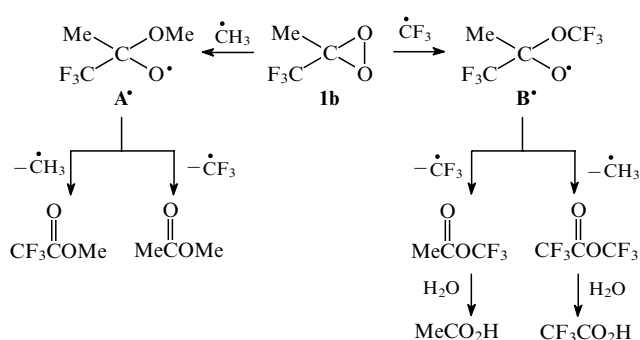


$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{CF}_3$.

Согласно схеме 3, при распаде метил(трифторметил)диоксирана образуется радикальная пара $[\dot{\text{C}}\text{H}_3 \ \dot{\text{C}}\text{F}_3]$, которая затем либо рекомбинирует по пути *a*, либо генерирует свободные радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ (путь *b*), а те, в свою очередь, атакуя диоксиран, дают алкокси-радикалы **A•** и **B•**. Путь *a* реализуется при фотоллизе метил(трифторметил)диоксирана в матрице. В этом случае (в отличие от опытов в растворе) 1,1,1-трифторэтан является одним из основных продуктов разложения диоксирана.

Радикалы **A•** и **B•** подвергаются β-распаду с образованием сложных эфиров и повторной генерацией алкильных радикалов, являющихся носителями цепи (схема 4).¹¹⁴

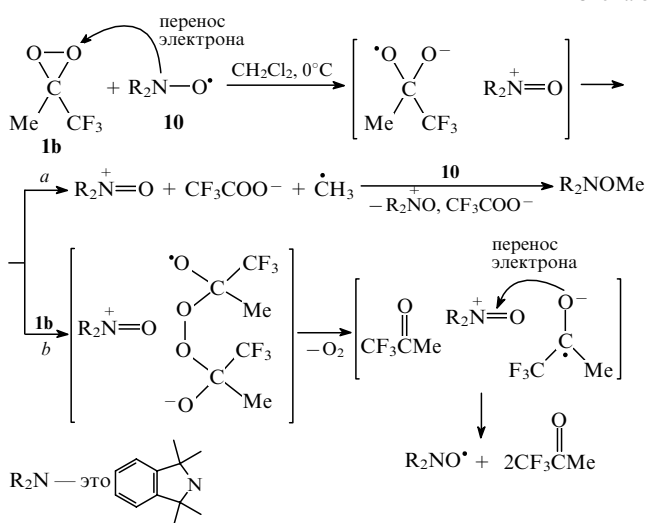
Схема 4



Интересно, что радикально-цепные процессы не реализуются при вакуумном флеш-пиролизе (500°C) диоксирана **1b**,¹¹⁴ где единственным продуктом является МТФА. По-видимому, в этом случае имеет место простая изомеризация диоксирана в сложный эфир по реакции (4).

Образование радикалов при распаде диоксирана **1b** было зафиксировано при низких температурах с помощью 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дигидроизоиндоллин-2-илоксила (**10**) как спиновой ловушки.¹²⁰ Однако в этом случае формирование аддукта оксила **10** с радикалом $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, по-видимому, происходит через анион-радикал диоксирана, образующийся в результате переноса электрона с нитроксила **10** на диоксиран **1b** (схема 5, путь *a*).¹²⁰ Другим каналом расходования анион-радикала является путь *b*.

Схема 5

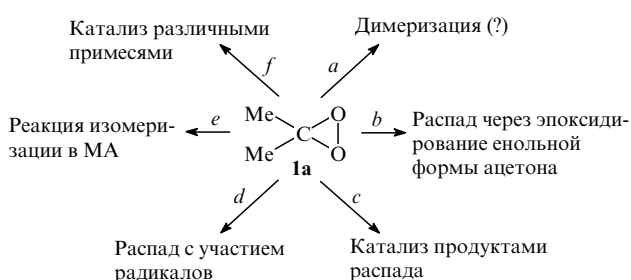


Распад диоксирана **1b** может быть также спровоцирован наличием различных примесей. Так, в работе¹²¹ отмечалось, что присутствие ряда металлов даже в следовых количествах может вызвать быстрое разложение диоксирана. Мессегер и сотр.¹²² установили, что каталитические количества диалкиловых эфиров (например, диэтилового или дигексилового эфира) индуцируют быстрый распад диоксирана **1b** в радикально-цепном процессе. Это наблюдение представляется крайне важным, поскольку, как отмечалось в работе¹²², эти эфиры содержатся в исходном ТФП даже после его перегонки. Однако их можно удалить. Так, при промывании ТФП водой и инертным растворителем эфиры концентрируются в органической фазе, а ТФП уходит в водную фазу в виде гидрата.¹²²

2. Продукты, кинетика и механизм распада диметилдиоксирана

В литературе описано несколько путей распада диметилдиоксирана (**1a**) (схема 6).

Схема 6



Очевидно, что реализация того или иного канала превращения диоксирана **1a** зависит от целого ряда условий, таких как температура, содержание O_2 , наличие примесей и т. д.

Таблица 2. Продукты распада диметилдиоксирана (**1a**) при различных условиях.

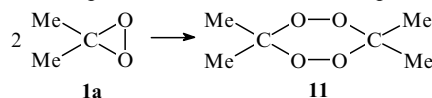
Условия проведения реакции	Предполагаемый механизм (схема 6)	Продукты распада	Ссылки
Комнатная температура, без специальной продувки кислородом или инертным газом	<i>a</i>	Дипероксид 11	1
	<i>b</i>	Гидроксиацетон (12) + МА ^a	119
	Механизм не обсуждается	МА ^a	112
Вакуумный флеш-пиролиз, 150–180°C	<i>e</i>	МА	112
В кипящем ацетоне	<i>d</i>	МА + 1-(ацетил-окси)пропан-2-он	112
Распад в присутствии BF_3	Одновременно реализуются пути <i>b</i> и <i>e</i>	МА + 12	112
Комнатная температура	<i>e</i>	МА	15
Распад в присутствии CCl_3Br , 20°C	<i>d, e</i> и <i>f</i>	МА ^b , 1-(ацетил-окси)пропан-2-он, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, CH_3Br , CHCl_3 , CH_3OH , $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	37
Распад в присутствии триспиридилного комплекса $\text{Ru}(\text{II})$, 40°C	<i>e</i> (см. ^c)	МА	15

^a Некоторое количество МА содержалось уже в исходных растворах **1a**; ^b Метилацетат — основной продукт; ^c В этом случае следует говорить о катализированной изомеризации диоксирана в МА по механизму переноса электрона (см. раздел V).

Некоторые из этих факторов можно контролировать, влияние других можно уменьшить (например, тщательной очисткой исходных реагентов). В табл. 2 приведены сведения о продуктах распада диоксирана **1a**, а также о механизмах реакций, которые авторы привлекали для объяснения своих результатов и которые подробно рассматриваются ниже.

а. Димеризация диметилдиоксирана

Первое сообщение о продуктах распада диметилдиоксирана (**1a**) появилось в 1985 г. Марри и соавт.¹ сообщили о конверсии диоксирана **1a** в циклический дипероксид **11**:

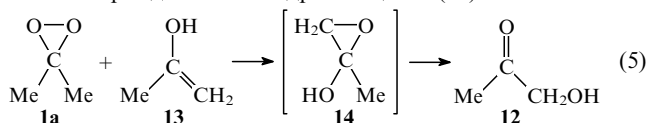


Впоследствии, однако, они не смогли воспроизвести собственные результаты¹¹² и высказали предположение, что наблюдаемое ими ранее соединение **11**, очевидно, образовалось в качестве побочного продукта в процессе синтеза диоксирана.

б. Распад с участием енольной формы ацетона

По данным работы¹¹⁹ основным продуктом распада диметилдиоксирана (**1a**) при комнатной температуре является гидроксиацетон (**12**); в незначительных количествах образуется также метилацетат. Авторы¹¹⁹ отмечают, что в растворах диоксирана всегда содержится некоторое количество

МА, который, очевидно, привносится на стадии получения диметилдиоксирана. На этом основании был предложен механизм разложения, ключевой стадией которого является реакция диоксирана **1a** с енольной формой ацетона **13** и последующая перегруппировка образовавшегося эпоксидного интермедиата **14** в гидроксиацетон (**12**).



При этом, однако, не исключалась и возможность образования гидроксикетона **12** в результате прямого внедрения атома кислорода по С—Н-связи ацетона или в результате свободно-радикального процесса.¹¹⁹

Вклад реакции (5) в процесс распада диоксирана **1a** увеличивается в присутствии BF_3 . По мнению авторов работы¹¹², трифторид бора оказывает двойное действие: с одной стороны, он увеличивает скорость конверсии **1a** в МА, а с другой, способствует увеличению концентрации енола **13**, последующее взаимодействие которого с **1a** (реакция (5)) приводит к гидроксиацетону (см. табл. 2).

Оказалось также, что растворы диоксирана **1a** чувствительны к присутствию оснований, добавление КОН к раствору диоксирана вызывает его быстрый распад по первому порядку.¹¹⁹ Аналогичная картина наблюдалась и в случае раствора дейтерированного диоксирана **1a**, который оказался более стабильным, чем недеийтерированный ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \sim 4$).¹¹⁹

в. Катализ продуктами распада

Многие авторы (см., например, работы^{109, 112, 118, 119, 123}) отмечали, что при высоких концентрациях (≥ 0.06 моль·л⁻¹) кинетика распада диметилдиоксирана (**1a**) не подчиняется закону первого порядка, а имеет достаточно продолжительный индукционный период, за которым следует быстрый распад (рис. 2). Было замечено также, что индукционный период тем короче, чем выше температура и концентрация диоксирана.^{118, 123} Было также высказано предположение о каталитическом действии продуктов реакции на распад диоксирана **1a**. Действительно, как можно видеть из сравнения кривых 2 и 3 на рис. 2, в присутствии продуктов разложения распад диоксирана **1a** протекает значительно быстрее. К сожалению, в работе¹¹⁸ продукты разложения **1a** не конкретизируются.

При низких концентрациях диоксирана **1a** (0.02 моль·л⁻¹) кинетика его распада следует закону первого порядка (рис. 2, кривая 2).^{112, 118, 123} Пользуясь этим обстоятельством, авторы работы¹¹⁸ определили активационные параметры процесса распада **1a** в диапазоне температур 25–75°C: $\lg k = 12.4 - 24.9/(2.3RT)$. Таким образом, при 25°C $k = 1.53 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации процесса распада диоксирана **1a** примерно на 9–10 ккал·моль⁻¹ выше, чем теоретически рассчитанное значение (~ 15 ккал·моль⁻¹) для незамещенного диоксирана **1e**.⁴ Последнее обстоятельство авторы работы¹¹⁸ объясняют возможной недооценкой энергии активации для обратной циклизации бирадикала диоксирана (см. реакцию (3)), которая, по их мнению, в действительности имеет значение ~ 10 ккал·моль⁻¹.

По нашим данным,¹²³ один из основных продуктов распада диоксирана **1a** (см. табл. 2), а именно, метилацетат ($1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹), действительно ускоряет разложение диоксирана, однако его действие незначительно: отношение эффективных констант скоростей распада первого порядка **1a** в присутствии и в отсутствие МА составляет ~ 1.4 . Возможно, что автокаталитическое разложение является одним из каналов распада диоксирана **1a**, реализующимся параллельно с другими каналами, такими как радикально-цепной распад и реакция изомеризации в МА.

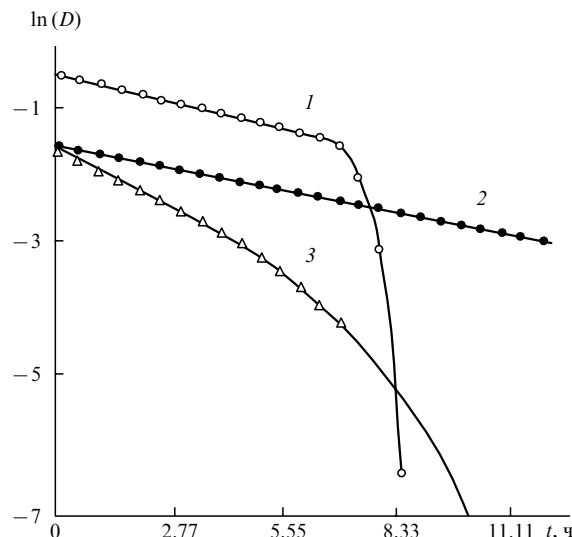


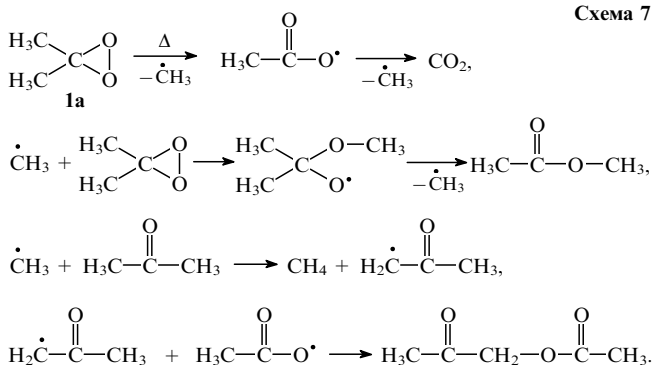
Рис. 2. Кинетическая кривая расходования диметилдиоксирана **1a** в ацетоне при 50°C (растворы **1a** в ацетоне использовались без предварительной осушки).¹¹⁸ Начальная концентрация диоксирана **1a** (моль·л⁻¹): 1 — 0.12, 2 — 0.02, 3 — 0.02 (в присутствии продуктов распада **1a**, образовавшихся после разложения 0.12 моль·л⁻¹ раствора **1a**).

г. Радикально-цепной распад

Сингх и Марри¹¹² показали, что радикально-цепные процессы играют существенную роль при разложении диметилдиоксирана (**1a**). Анализ продуктов, полученных при кипячении **1a** в ацетоне, а также в смеси ацетона с другими кетонами (бутан-2-оном, пентан-2-оном и т.д.), выявил, помимо МА, наличие различных сложных эфиров, формирование которых можно было объяснить только с точки зрения радикально-цепного механизма. Оказалось также, что при кипячении соединения **1a** в растворе ацетона на скорость процесса, продукты и их соотношение существенное влияние оказывает O_2 : в атмосфере O_2 в течение двух часов разложилось только 27% **1a**, в то время как в аналогичных условиях в атмосфере аргона диоксиран полностью распался за 10–15 мин.¹¹² Основываясь на своих результатах, а также на данных Адама, Курчи и сотр.¹¹⁴ по распаду диоксирана **1b**, Сингх и Марри¹¹² предложили схему радикально-цепного распада диметилдиоксирана (**1a**) в ацетоне (схема 7).

Схема 7 хорошо объясняет ингибирующее действие O_2 на скорость распада **1a**: молекула кислорода, взаимодействуя с активными алкильными радикалами, например с $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, превращает их в неактивные пероксидные радикалы и тем самым ингибирует цепной процесс. Полученные нами экспериментальные данные¹³ также хорошо согласуются с результатами работы¹¹²: полный распад диметилдиоксирана (**1a**) в

Схема 7

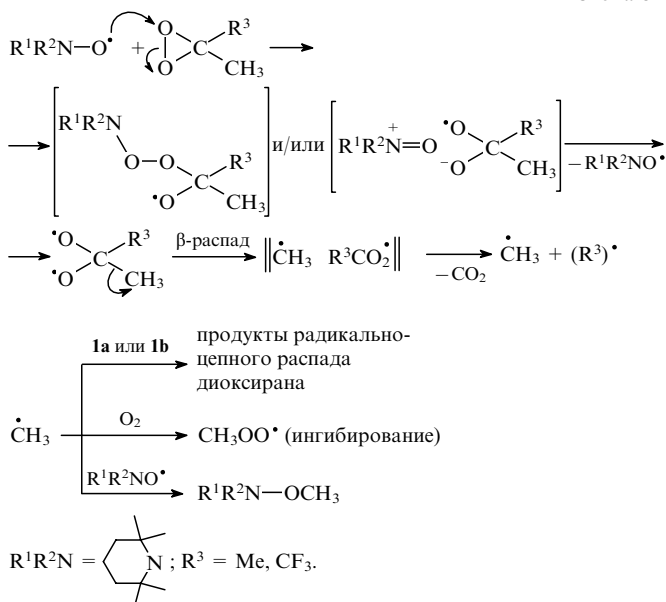


обескислороженных растворах (46°C) наступает в 4 раза быстрее, чем в обычных условиях (наблюдающийся кинетический изотопный эффект $k_H^{\text{эф}}/k_D^{\text{эф}} = \sim 3.12$).

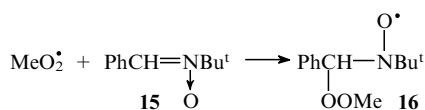
Как и в случае диоксирана **1b**, взаимодействие **1a** с нитрокислородной ловушкой **10** приводит к формированию аддукта $R^1R^2N-OCH_3$.¹²⁰

Вообще говоря, аминоксилы (например, тетраметилперицилоксил (ТЕМРО)) не являются удобными ловушками для радикальных интермедиатов, образующихся при распаде диоксиранов, так как они способны реагировать напрямую с диоксиранами **1a** и **1b**, вызывая их расходование в радикально-цепном процессе, что, например, в случае ТЕМРО иллюстрируется схемой 8.¹²⁴

Схема 8



При взаимодействии диоксирана **1a** (0–56°C) со спиновой ловушкой — *С*-фенил-*N*-трет-бутилнитроном (**15**) — по сигналу ЭПР (триплет дублетов с константами расщепления на атомах N и H, равными 13.5 и 2.0 Э соответственно)¹²⁵ было зафиксировано образование аминоксила **16** (рис. 3). Наблюдаемый сигнал был приписан^{126, 127} аддукту нитрона **15** с пероксидным радикалом $MeO_2\cdot$, а именно, соединению **16**.



Образование $MeO_2\cdot$ было объяснено взаимодействием генерируемых при распаде **1a** метильных радикалов $\cdot \text{CH}_3$ с молекулой O_2 (константа скорости взаимодействия радикалов $\cdot \text{CH}_3$ с O_2 составляет $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).¹²⁸ Однако

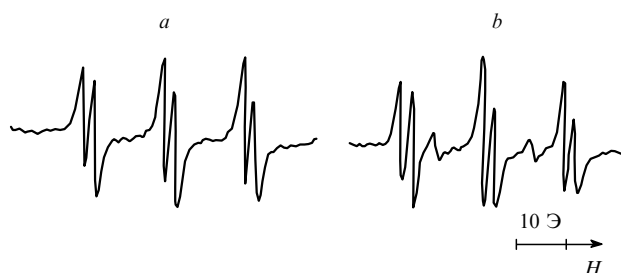


Рис. 3. Спектры ЭПР, зарегистрированные в системе диоксиран **1a** — нитрон **15** при 40°C спустя 5 (a) и 15 мин (b) после помещения образца в резонатор спектрометра. Начальные концентрации диоксирана **1a** и нитрона **15** равны соответственно 0.03 и 0.045 моль $\cdot \text{л}^{-1}$.

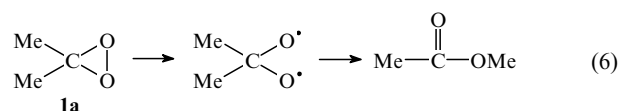
появление радикалов в результате прямого взаимодействия диоксирана **1a** с нитроном **15** также кажется вполне вероятным.

Интересно, что спустя ~ 10 мин после появления сигнала ЭПР, принадлежащего аддукту **16**, в спектре ЭПР появляется еще один триплет с расщеплением $a_N = 8.1 \text{ Э}$ (рис. 3), приписанный авторами работы¹²⁵ бензоил-трет-бутилнитроксильному радикалу, который образуется, по их мнению, в результате перегруппировки аддукта **16**.^{126, 127, 129, 130}

Необычный вид кинетических кривых распада диоксирана **1a** (см. рис. 2) также может быть объяснен с помощью радикально-цепного механизма. Действительно, наличие индукционного периода при обычных условиях, т. е. без дополнительной продувки системы инертным газом или O_2 , может быть связано с ингибирующим действием кислорода, изначально всегда присутствующего в растворе (так, концентрация O_2 в ацетоне составляет $6.8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).¹³¹ Взаимодействие активных алкильных радикалов, генерируемых при распаде диоксирана, с молекулой O_2 приводит к уменьшению концентрации последнего в системе и расходованию **1a** в радикально-цепном процессе, что выражается в резком ускорении реакции. С этим вполне согласуется уменьшение индукционного периода с ростом температуры,¹¹⁸ а также сильное влияние аргона: даже при относительно низких концентрациях диоксирана **1a** (0.03 моль $\cdot \text{л}^{-1}$) и умеренной температуре (20°C) при проведении реакции в атмосфере аргона индукционный период сокращается до ~ 150 мин.¹²⁴ Неудивительно, что в атмосфере O_2 , ингибирующего радикально-цепной процесс, кинетика распада диоксиранов независимо от его начальной концентрации и температуры (30–49.5°C) строго соответствует уравнению первого порядка.¹³²

д. Реакция изомеризации диметилдиоксирана в метилацетат

Хотя аргументы в пользу радикального механизма распада диоксирана **1a** вполне весомы, существование параллельного канала распада **1a** — реакции его изомеризации в МА, протекающей через бирадикальный интермедиат, — также можно считать доказанным.



Установлено,¹⁴ что реакция (6) имеет место в условиях фотолиза диоксирана **1a** в матрице (77 К) (реакция изомеризации является также основным путем низкотемпературного фотопревращения ряда других диоксиранов³³). Кроме того, при более высоких температурах ($T = 150\text{--}180^\circ\text{C}$, вакуумный флеш-пиролиз) реакция (6) рассматривается как основной канал распада диметилдиоксирана (примечательно, что в этих условиях некоторое количество **1a** все же остается нераспавшимся!).¹¹² Основным каналом распада диоксирана, адсорбированного из газовой фазы на поверхности силипора, также, по-видимому, является его перегруппировка в МА.^{11, 16}

Однако логично предположить, что при разложении диметилдиоксирана (**1a**) в растворе реакция (6) также имеет место. Ее вклад, скорее всего, зависит от температуры и других условий эксперимента. В результате действия примесей и при повышенных температурах, способствующих протеканию параллельных каналов радикально-цепного распада диоксирана **1a**, доля реакции изомеризации должна снижаться. В то же время эксперимент показал, что даже в условиях наиболее благоприятных для радикально-цепного процесса (46°C, отсутствие O_2), реакция (6) все равно имеет место, так как именно она ответственна за наблюдаемую в этих условиях хемилюминесценцию¹³ (более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе V). По нашему мнению,

вклад реакции (6) значительно возрастает с понижением температуры, и при комнатной и более низких температурах она, по-видимому, становится основным путем расходования диоксирана.

Заметим, что реакция (6) может быть также спровоцирована каталитическим действием различных субстратов. Так, трисбипиридилный комплекс рутения $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ и некоторые полиароматические углеводороды, действуя как активаторы ХЛ по механизму химически инициируемой электронно-обменной люминесценции (ХИЭОЛ), катализируют изомеризацию диоксирана.^{6, 10, 12, 15, 16, 123} Роль катализатора, по-видимому, играет и поверхность силипора.^{11, 16}

е. Каталитическое (индуцированное) разложение диметилдиоксирана примесями

Крайне важное влияние на стабильность и механизм распада диоксирана **1a** оказывают некоторые примеси. К таким примесям можно отнести некоторые металлы, следы осушителя (например, молекулярные сита,¹¹² MgSO_4 ¹¹³ и т. д.) и реакционноспособные соединения, содержащиеся в исходном ацетоне или привносимые в раствор диоксирана **1a** из реакционной колбы на стадии его получения. Еще Марри² отмечал, что время жизни диоксирана зависит от «предыстории» получения образца и может быть чувствительно к примесям используемого осушителя (например, Na_2SO_4).

Пример индуцированного примесями разложения диоксирана содержится в работе³⁷. Показано, что на стабильность диметилдиоксирана (**1a**) существенное влияние оказывают добавки CCl_3Br . Если распад диоксирана **1a** в обычных условиях подчиняется закону первого порядка ($k = 6.2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), то добавление CCl_3Br , особенно в сочетании с удалением O_2 из системы, приводит к резкому ускорению реакции (рис. 4), при этом состав продуктов (см. табл. 2) не оставляет сомнений в участии свободных радикалов в разложении диоксирана в присутствии CCl_3Br ³⁷ (схема 9).

Предполагается,³⁷ что CCl_3Br может участвовать также в образовании ионно-бирадикальной пары с диоксираном в результате переноса электрона от бромид-иона к **1a**. Последующий обратный перенос электрона от анион-радикала к катион-радикалу приводит к повышению концентрации бирадикала **A** и, следовательно, к повышению вероятности образования из него радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$.

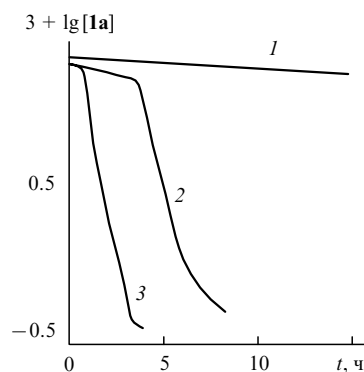
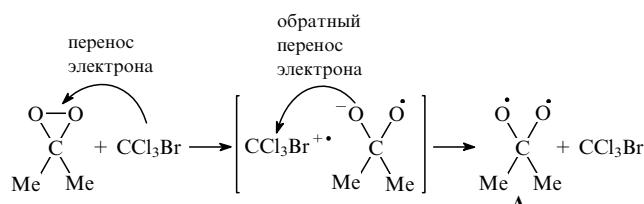


Рис. 4. Кинетика распада диметилдиоксирана (**1a**) в отсутствие (**1**) и в присутствии эквимольного количества CCl_3Br (**2**, **3**). **2** — в атмосферных условиях, **3** — в инертной атмосфере N_2 .

Не исключается и существование другого параллельного канала превращения ионно-бирадикальной пары, приводящего к образованию радикалов $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ и $\text{BrO}^\bullet$, которые могут участвовать в радикально-цепном разложении диоксирана.³⁷

В работах^{37, 121} отмечается, что следы металлов могут вызвать быстрое разложение диоксирана **1b**. Недавно нам удалось подтвердить экспериментально обоснованность этого предупреждения и в отношении диоксирана **1a**. Оказалось,¹⁵ что даже каталитические количества рутения(II) ($(4-24) \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) вызывают быстрый распад диоксирана **1a**. Можно ожидать, что и другие металлы будут оказывать влияние на стабильность диоксирана.

На стабильность диметилдиоксирана (**1a**) могут влиять не только следы металлов и осушителя, но и органические примеси. Выше упоминалось о радикально-цепном распаде метил(трифторметил)диоксирана (**1b**) в присутствии диалкиловых эфиров (например, диэтилового и дигексилового эфиров).¹²² Аналогичное действие, но в несколько меньшей степени, добавки эфиров оказывают и на диметилдиоксиран (**1a**).¹²² К сожалению, вследствие близости температур кипения диалкиловых эфиров и ацетона, очистка последнего путем перегонки не всегда дает желаемый результат. Ситуация усугубляется еще и тем, что некоторые примеси могут образовываться непосредственно в реакционном сосуде и поэтому могут быть привнесены в раствор диметилдиоксирана на стадии его получения. Это касается, например, МА, который в небольшом количестве попадает в раствор **1a** именно таким путем.^{112, 119} Оказавшиеся подобным образом в растворе диоксирана примеси способны участвовать в его радикальном распаде, а различие во временах жизни диоксирана **1a**, полученного разными авторами, и невоспроизводимость кинетических данных^{15, 109, 112, 118, 119, 123, 132} могут быть объяснены различной природой и количеством неконтролируемых примесей, способных ускорить разложение диокси-

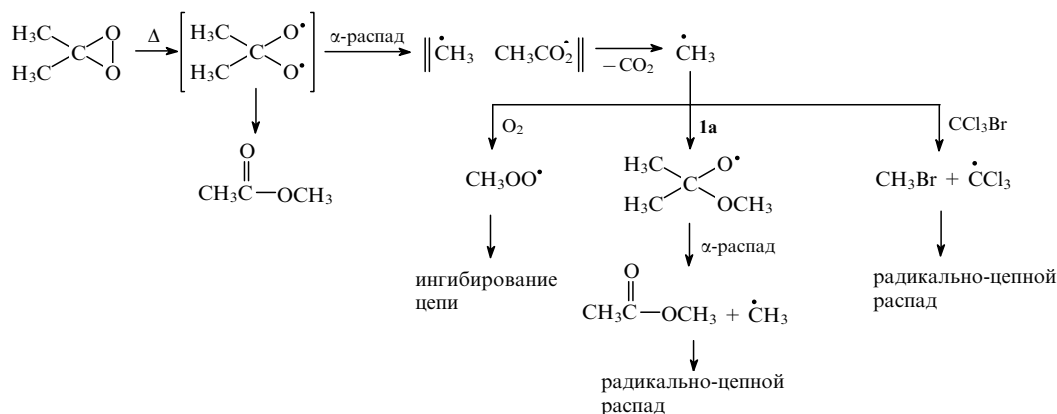


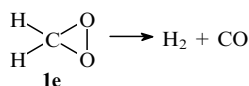
Схема 9

рана **1a** и привести к различным продуктам его распада (см. табл. 2). Эта ситуация напоминает ту, которая сложилась при исследовании кинетических и активационных параметров распада тетраметилдиоксетана (ТМД). Тогда был обнаружен так называемый ложный «эффект растворителя», заключающийся в сильном ускорении реакции при переходе от апротонных растворителей (бензол, CCl_4) к спиртам (MeOH и EtOH) и плохой воспроизводимости кинетических данных в спиртовых растворах.^{21, 133} Причина заключалась в наличии примесей ионов переходных металлов даже в перегнанных растворителях.^{21, 134, 135} Обработка спиртовых растворов ТМД комплексонатами улучшала воспроизводимость, а кинетические и активационные параметры приобрели значения, характерные для апротонных растворителей.

Однако в случае диоксирана **1a** ситуация, по-видимому, более сложная. Термический распад диметилдиоксирана (**1a**) является сложным процессом, механизм которого зависит от многих факторов. Выяснение степени влияния последних требует дальнейших исследований.

3. Распад других диоксиранов

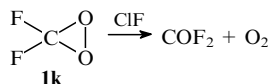
Образование H_2 и CO является основным каналом распада газообразного незамещенного диоксирана **1e** (-115°C).^{42, 43}



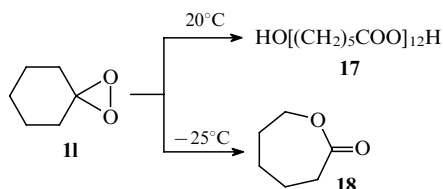
Отмечалось, что разложение диоксирана **1e** идет и по другим каналам, ведущим к образованию атомарного водорода.⁴³

Газообразный дифтордиоксиран (**1k**) более устойчив, чем **1e**. При 22°C и давлении 15 Торр в течение 12 ч не было замечено уменьшения его концентрации. Необычная стабильность диоксирана **1k** стала предметом отдельного теоретического исследования.¹³⁶

При добавлении к дифтордиоксирану (**1k**) небольших количеств ClF он достаточно быстро распадается на COF_2 и O_2 .⁸²

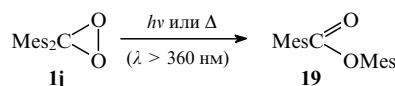


Спироциклический диоксиран **II** является относительно нестабильным:¹¹⁷ при комнатной температуре уже через 5–10 мин характерная для диоксиранов желтая окраска полностью исчезает и раствор становится бесцветным. При этом раствор сильно нагревается, что свидетельствует об экзотермичности процесса распада диоксирана **II**. Интересно, что основным (90%) продуктом распада диоксирана **II** при комнатной температуре оказался не ожидаемый лактон **18**, а его линейный олигомер **17**.



Однако при более низких температурах образуется именно лактон **18**.¹¹⁷ Этот пример прекрасно иллюстрирует утверждение о влиянии температуры на преобладание того или иного канала распада диоксиранов.

Диметилдиоксиран (**1j**) может существовать как в растворе, так и в кристаллической форме.^{80, 81} В обоих формах диоксиран **1j** изомеризуется в соответствующий сложный эфир — мезитилмезитоат (**19**):



Диоксиран **1j** достаточно устойчив при комнатной температуре (за две недели его концентрация уменьшается на 14%) и практически стабилен при -20°C . Однако при облучении в течение нескольких минут он полностью изомеризуется в эфир **19**.^{80, 81} Стабильность диоксирана **1j** в обычных условиях, по-видимому, связана с его пространственно-затрудненной структурой, а также с относительной прочностью связи $\text{O}-\text{O}$, которая к тому же является самой короткой ($1.503 \text{ \AA}$) по сравнению с $\text{O}-\text{O}$ -связью в других диоксиранах.⁸¹

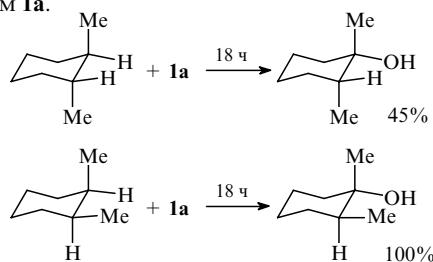
IV. Диоксираны как окислители

Высокоселективное окисление органических соединений различных классов является одной из наиболее изученных сторон химии диоксиранов, которая приобретает все большее значение в органическом синтезе. Эта способность, обнаруженная еще в первых работах по генерации диоксиранов *in situ*,^{103–107} наиболее полно раскрылась в последующих исследованиях с применением их чистых растворов, в основном с использованием диоксиранов **1a** и **1b**. Основными типами окислительных превращений диоксиранов **1a** и **1b** являются реакции окисления алканов, алкенов, их функционально замещенных производных, содержащих гетероатомы (O, S, N, P), а также металлоорганических соединений.

1. Окисление насыщенных соединений

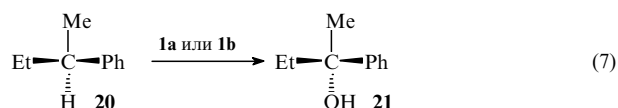
Высокоселективное окисление насыщенных органических соединений до соответствующих гидрокси- и оксопроизводных является одной из самых важных и в то же время трудных задач в органической химии.¹³⁷ В настоящее время для окисления широко используются пероксикислоты, гидропероксиды, озон, каталитические системы, включающие переходные металлы и т. п.^{138–144} Диоксираны, способные селективно и в мягких условиях окислять неактивированные $\text{C}-\text{H}$ -связи алканов, занимают уникальное место в ряду органических окислителей.

Взаимодействие диоксиранов с алканами приводит к соответствующим спиртам. Один из первых примеров такой трансформации описан Марри и сотр.¹⁴⁵ на примере окисления *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов диоксираном **1a**.



Аналогичная реакция с участием диоксирана **1b**, который является более реакционноспособным, чем **1a**, проходит значительно быстрее.¹¹¹

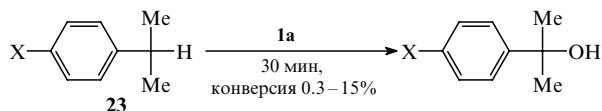
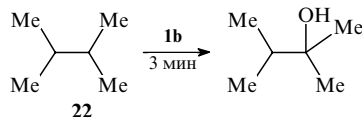
Окисление оптически активного (*R*)-(-)-2-фенилбутана (**20**) в (*S*)-(-)-2-фенил-2-бутанол (**21**) диоксиранами **1a** и **1b** проходит с сохранением абсолютной конфигурации.^{39, 146}



В этой реакции метил(трифторметил)диоксиран (**1b**) также демонстрирует очевидные преимущества перед диме-

тилдиоксираном (**1a**). Так, при использовании диоксирана **1a** для достижения 50%-ной конверсии алкана **20** в спирт **21** требуются 10-кратный избыток **1a**, время — 2 дня и температура 25°C, в то время как при использовании диоксирана **1b** для 100%-ной конверсии **20** в **21** необходим лишь 2-кратный избыток диоксирана **1b**, время — 1 ч и температура –24°C.

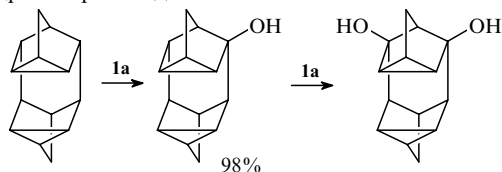
Диоксираны были также успешно использованы для получения гидроксипроизводных 2,3-диметилбутана (**22**), кумола (**23**, X = H)^{121, 147, 148} и его производных, и целого ряда других алканов.



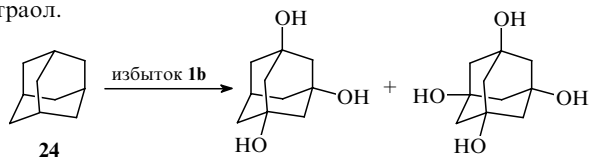
X = H, I, Me, OH, OMe, OPh, COMe.

Во всех случаях (за исключением норборнана) наблюдается преимущественное окисление третичной (по сравнению с вторичной) C–H-связи субстрата.¹²¹ Первичные и вторичные неактивированные C–H-связи алканов также могут подвергаться селективному окислению, например, в присутствии трифторуксусного ангидрида.¹⁴⁹

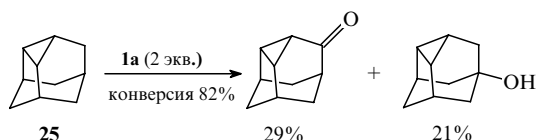
При окислении каркасных соединений образуются соответствующие спирты.^{37, 117, 121, 147, 150–152} Так, при окислении бинора S диметилдиоксираном (**1a**) получены моно- и дигидроксипроизводные.



При окислении адамантана (**24**) диоксираном **1b** в зависимости от соотношения реагентов образуется преимущественно либо адамантан-1-ол (**1b**:**24** = 1:1), либо адамантан-1,3-диол (**1b**:**24** = 2:1).¹²¹ При больших избытках **1b** были получены адамантан-1,3,5-триол и адамантан-1,3,5,7-тетраол.

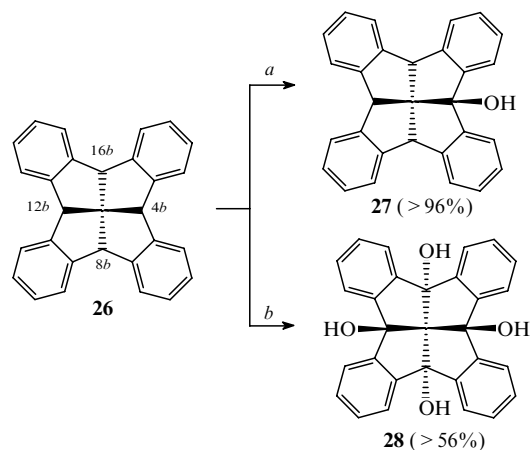


Диоксиран **1a** также используют для окисления адамантана,^{37, 151} его производных¹⁴⁷ и 2,4-дидегидроадамантана (**25**)¹⁵² до соответствующих спиртов, однако он существенно менее реакционноспособен, чем **1b**.



Интересно, что в реакции окисления адамантана диоксиран **1b** в 4 раза более реакционноспособен, чем **1a**.¹¹⁷

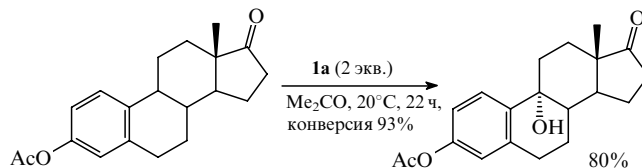
Диоксираны **1a** и **1b** были использованы для синтеза¹⁵³ гидрокси- и полигидроксипроизводных ряда центрополиинданов (триптиндана, 1,1'-(*o*-фенилен)-2,2'-спиробииндана, 10-метилтрибензохинацена, фенестриндана и др.). Так, окисление фенестриндана (**26**) диоксираном **1b** в системе CH₂Cl₂–CF₃C(O)Me–Bu^tOH в зависимости от реакционных условий приводит либо к спирту **27**, либо к тетраолу **28**.¹⁵³



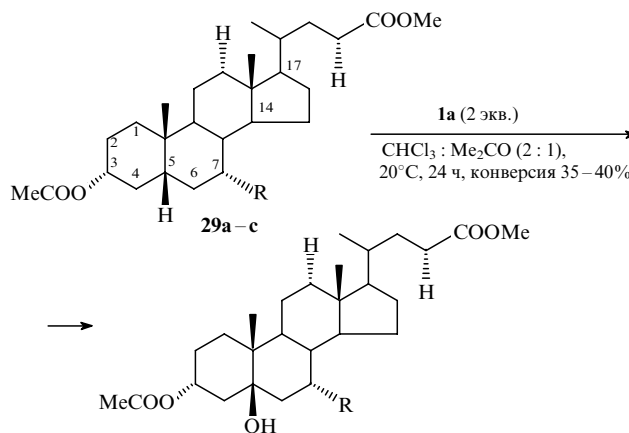
a — 1.5 экв. **1b**, CH₂Cl₂:CF₃C(O)Me:Bu^tOH = 9:1:1, –10°C, 25 мин, конверсия 56%;
b — 10 экв. **1b**, CH₂Cl₂:CF₃C(O)Me:Bu^tOH = 5:4:1, –10°C, 25 мин, конверсия 97%.

Спирт **27** при взаимодействии с диоксираном **1b** (1.7 экв. **1b**, CH₂Cl₂:CF₃C(O)Me = 9:1, 0°C, 15 мин, конверсия 60%) дает диол — 4b,8b-дигидроксифенестриндан (выход >88%).³⁸

В литературе содержатся сведения о гидроксировании диоксиранами **1a** и **1b** ряда природных объектов,^{154–158} например ацетата эстрона.¹⁵⁶

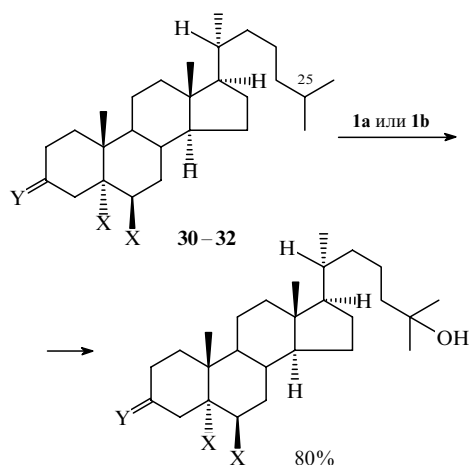


В работе¹⁵⁷ исследована реакция ~0.16 М раствора диоксирана **1a** в смеси CHCl₃–Me₂CO с серией 5β-Н-желчных кислот (литохолевой (**29a**), урсодезоксихолевой (**29b**), хенодезоксихолевой (**29c**) и т. д.). Во всех случаях наблюдалось окисление C–H-связи в 5β-положении. Но если литохолевая кислота (**29a**) реагирует достаточно быстро и соответствующее 5β-гидроксипроизводное является единственным продуктом реакции,¹⁵⁷ то кислоты **29b** и **29c**, содержащие электроноакцепторную ацетоксигруппу при атоме C(7), реагируют медленно из-за дезактивации 5β-положения, при этом помимо 5β-гидроксипроизводного образуются продукты 14α- и 17α-гидроксирования.¹⁵⁷



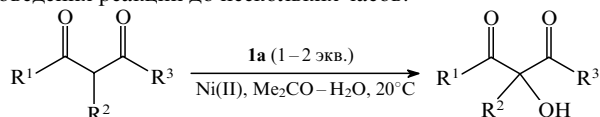
R = H (**a**), β-OCOMe (**b**), α-OCOMe (**c**).

Производные холестерина, например, 5α-холестан-3-он (**30**), 3β-ацетокси-5α-холестан (**31**) и 3β-ацетокси-5α,6β-ди-бром-холестан (**32**), также окисляются диоксиранами в положение C(25), образуя соответствующие спирты.¹⁵⁸



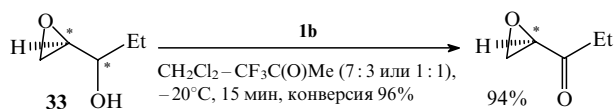
- 30: Y = O, X = H;
 31: Y = β -OAc, H, X = H;
 32: Y = β -OAc, H, X = Br.

Скорость окисления С–Н-связей диоксиранами может зависеть от «внешних» факторов. Если для окисления 1,3-дикарбонильных соединений даже значительным избытком диоксирана **1a** требуется около трех дней,¹⁵⁹ то проведение этой реакции в присутствии солей Ni(II) в качестве катализатора значительно увеличивает ее скорость, сокращая время проведения реакции до нескольких часов.¹⁶⁰

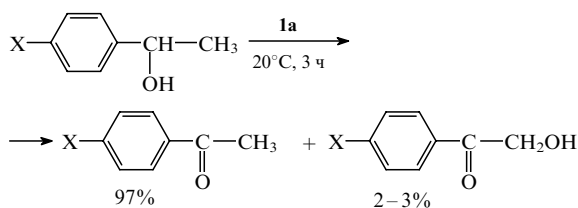


Эта реакция является одним из редких примеров «внешнего» вмешательства в ход окислительных реакций с участием изолированных диоксиранов. Ранее авторы работы¹⁶¹ для достижения селективного окисления диоксираном **1a** метоксибензолов до соответствующих *n*-бензохинонов использовали кислотный катализ.

В некоторых случаях образующиеся из алканов спирты окисляются избытком диоксиранов до соответствующих кетонов.¹²¹ В работе¹⁶² проведено окисление диоксираном **1b** ряда вторичных спиртов до соответствующих кетонов (92–99%) (окисление вторичных спиртов проходит более гладко и требует меньше времени, чем окисление первичных спиртов). Замечательная селективность была обнаружена при взаимодействии диоксирана **1b** с 2-норборнеолом: *эндо*-изомер оказался в 40 раз более реакционноспособным, чем *экзо*-изомер.¹⁶² Окисление хиральных α -эпоксиспиртов **33** диоксиранами не затрагивает оксирановые группы и протекает с сохранением конфигурации соседнего с гидроксилом асимметрического центра.¹⁶²

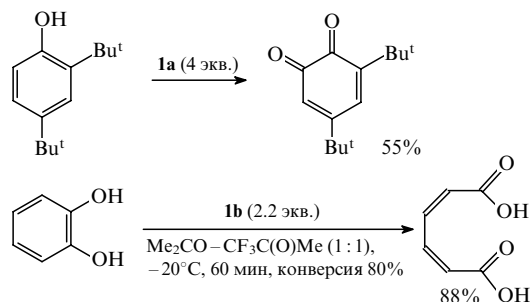


Ряд *para*-замещенных α -метилбензиловых спиртов под действием диметилдиоксирана (**1a**) превращается с хорошим выходом в соответствующие ацетофеноны.¹⁶³

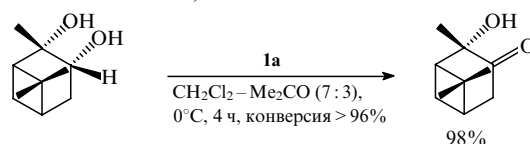


X = H, F, Cl, Br, Me, OMe, CN.

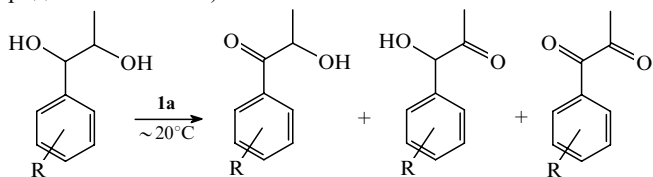
При окислении простых фенолов диоксиранами образуется сложная смесь продуктов;¹⁶⁴ лучшие результаты были получены при взаимодействии диоксиранов с замещенными фенолами и пирокатехином.^{164, 165}



Алифатические (в том числе оптически активные) диолы при действии диоксиранов **1a** и **1b** превращаются в α -гидроксикетоны.^{166, 167} Примечательно, что окисление (+)-пинан-2,3-диола в (–)-2-гидроксипинан-3-он происходит практически с полным сохранением конфигурации (оптический выход кетона > 97%).¹⁶⁶

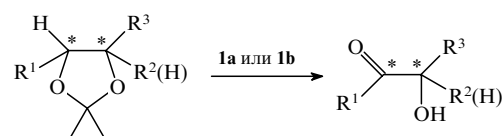


Окисление несимметричных 1,2-диолов приводит к их полной конверсии в соответствующие моно- и диоксопродукты (региоселективность процесса сильно зависит от природы заместителей).¹⁶⁸

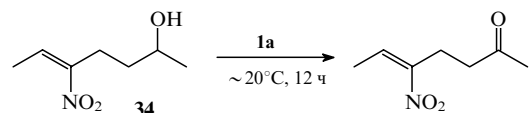


R = H, *p*-OMe, *o*-OH, *o*-NO₂, *p*-NO₂.

Оптически активные *O*-изопропилиденные производные 1,2-диолов превращаются в 2-гидроксикетоны с высоким оптическим выходом и сохранением оптической чистоты.¹⁶⁹



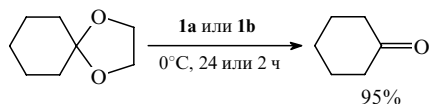
Окисление аллильных спиртов с помощью диоксирана **1a** в зависимости от реакционных условий и природы субстрата может идти либо как эпексидирование двойной связи,^{106, 170} либо как конкурирующее с ним окисление спиртовой группы до кетогруппы.¹⁷⁰ При окислении непредельных нитроспиртов **34** двойная связь не затрагивается вследствие ее дезактивации NO₂-группой.¹⁷¹



Дезактивирующий эффект проявляется и при окислении нитродиолов: окислению подвергается лишь удаленная от NO₂ спиртовая группа, в то время как OH-группа, находящаяся в α - или β -положении к NO₂-группе, остается незатронутой.¹⁷¹

При взаимодействии диоксиранов с аллильными гидропероксидами образуются соответствующие эпоксигидропероксиды.¹⁷²

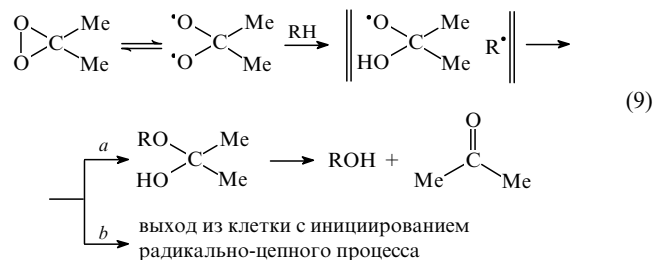
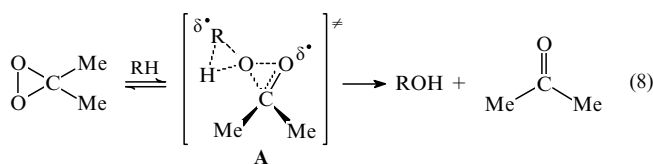
Окисление алифатических сложных эфиров диоксираном **1b** приводит к кето- и гидроксипроизводным.¹⁷³ Ацетали, циклические и ациклические простые эфиры также окисляются диоксиранами до соответствующих карбонильных продуктов,¹⁷⁴ а альдегиды — до соответствующих карбоновых кислот,¹ причем окисление диоксираном **1a** замещенных бензальдегидов протекает по радикальному механизму.¹¹⁹ Этиленкетали подвергаются окислительному расщеплению.¹⁷⁴



При взаимодействии дифенилметана с диметилдиоксираном образуется Ph₂CO (92%). В этом случае благодаря активации CH₂-звена двумя фенильными группами удается окислить метиленовый углерод, при других обстоятельствах остающийся совершенно инертным.¹⁷⁵ Фенилциклопропаны и галогенфенилзамещенные циклопропаны не реагируют с диоксираном **1a**,¹⁷⁶ в то время как бицикло[4.1.0]гептан и экзо-9-бромбицикло[6.1.0]нонан дают соответствующие кетоны.¹⁷⁶

Диоксираны были использованы также для окисления компонентов растительных масел,¹⁷⁷ кофеина и пуриновых нуклеозидов.¹⁷⁸

В настоящее время в литературе обсуждаются два возможных механизма реакции диоксиранов с алканами: внедрение атома кислорода по C—H-связи субстрата (по аналогии с оксеноидным механизмом, предложенным ранее для реакций окисления озоном¹⁷⁹) (реакция (8)) и свободно-радикальный механизм (реакция (9)).



В первом случае окисление субстрата диоксираном протекает через образование промежуточного состояния **A** (реакция (8)), во втором — имеет место первичный гомолиз диоксирана по O—O-связи, отрыв бирадикалом диоксирана атома H от субстрата с последующей внутриклеточной рекомбинацией радикалов (реакция (9), путь *a*), приводящей к продуктам окисления, и(или) с выходом радикалов из клетки и иницированием радикально-цепного процесса (реакция (9), путь *b*).

Основным аргументом в пользу первого механизма является высокая селективность целого ряда реакций окисления диоксиранами насыщенных углеводородов, которую трудно было бы ожидать при реализации радикально-цепного механизма. Так, выше уже отмечалась селективность взаимодействия диоксиранов **1a** и **1b** с *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанами,^{111, 145} 2-норборнеолами¹⁶² и с *пара*-замещенными изопропилбензолами **23**.^{121, 145, 147, 148} Так же селективно окисляется 3-метилтетрагидропиран.¹⁷⁴ Молекула кислорода внедряется исключительно по двум α-положениям, в то время как при радикальном механизме окислению должны были бы подвергаться и β-положения

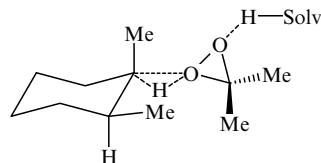
Таблица 3. Константы скорости (k_2 , л·моль⁻¹·с⁻¹) и активационные параметры окисления (E_a , ккал·моль⁻¹; $\Delta S^\ddagger$, кал·моль⁻¹·град⁻¹; $\Delta G^\ddagger$, ккал·моль⁻¹) 2-фенилбутана диоксираном **1b**.¹⁴⁶

Растворитель	T , °C	$k_2 \cdot 10^2$	E_a^a	$\lg A$	$\Delta S^\ddagger^a$	$\Delta G^\ddagger$
CH ₂ Cl ₂	-15.0	2.83				
	0.0	7.34	9.7±0.2	6.6±0.2	-30±2	17.4
	9.9	15.10				
CF ₃ C(O)Me	-19.8	0.55				
	0.0	2.58	11.3±0.2	7.4±0.2	-26±2	17.9
	9.7	5.82				

^a Определено из зависимости $\lg k_2$ от $1/T$ (в К).

субстрата. Окисление *R*-(—)-2-фенилбутана (**20**) проходит с сохранением конфигурации (реакция (7)), хотя при протекании радикально-цепных процессов должна была наблюдаться хотя бы частичная рацемизация. Достаточно высокие отрицательные значения энтропии активации¹⁴⁶ (табл. 3) также свидетельствуют в пользу образования упорядоченного переходного состояния типа **A** (реакция (8)).

В пользу образования переходного состояния **A** говорят данные¹⁸⁰, полученные при изучении реакции диметилдиоксирана (**1a**) с *цис*-1,2-диметилциклогексаном в различных растворителях (табл. 4). Реакции благоприятствуют протонодонорные растворители, стабилизирующие переходное состояние спиротипа



Кинетические данные также служат дополнительным аргументом в пользу механизма «внедрения»: кинетика реакций, описанных в работах^{8, 37–39, 121, 145–147, 151, 162, 180}, подчиняется закону второго порядка (первый порядок по каждому реагенту). Довольно умеренный первичный кинетический изотопный эффект, наблюдаемый при окислении циклогексана-*d*₁₂ ($k_H/k_D \approx 2$),¹²¹ тоже указывает на молекулярный механизм реакции. В тех случаях, когда лимитирующей стадией является радикальный отрыв атома водорода от *sp*³-гибридизованного атома углерода, первичный изотопный эффект существенно больше и может превышать 10.^{181, 182}

Сравнение относительной реакционной способности диоксиранов **1a** и **1b** по отношению к кумолу и этилбензолу^{121, 145} с реакционной способностью радикала Bu[•]O[•] показало, что диоксираны более селективны, это тоже свидетельствует в пользу реакции (8). Наконец, механизм внедрения находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами.¹⁸³

Таблица 4. Константы второго порядка реакции диметилдиоксирана (**1a**) с *цис*-1,2-диметилциклогексаном.¹⁸⁰

Растворитель	$k_2 \cdot 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Относительная реакционная способность
MeC(O)Me	1.37±0.03	1.00
MeC(O)Et	1.29±0.01	0.94
MeC(O)OEt	1.02±0.02	0.74
CH ₂ Cl ₂	3.08±0.06	2.25
CHCl ₃	4.44±0.13	3.24
CDCl ₃	4.05±0.04	2.96

Примечание. Реакция проводилась в смеси растворитель–ацетон (1 : 1) при температуре 0°C.

Несмотря на все эти аргументы в пользу механизма внедрения, в ряде появившихся в последнее время работ^{34–36, 184–190} рассматривается радикальный механизм реакции (реакция (9)). Одно из первых сообщений о радикальном характере взаимодействия диоксирана **1a** с алканами появилось в 1989 г.,¹¹⁹ в нем сообщалось о влиянии O₂ на продукты реакции окисления диметилдиоксирана (**1a**) в ряду замещенных бензальдегидов. Радикальный механизм рассматривался как один из вариантов механизма окисления *para*-замещенных α -метилбензиловых спиртов.¹⁶³

Позже группой Миниски³⁴ были получены данные о сильном влиянии кислорода и ингибиторов на скорость и продукты окисления диоксираном **1a** ряда алканов. Так, было обнаружено, что в отсутствие O₂ конверсия алканов существенно ниже, чем в обычных условиях, и главными продуктами реакции являются соответствующие алкилацетаты. В присутствии же O₂ образование ацетатов существенно подавляется. Применение ловушки ТЕМПО позволило зафиксировать соответствующие аддукты с алкильными радикалами. Вместе с тем отмечалось,³⁴ что ТЕМПО может индуцировать разложение диоксирана. Это впоследствии было подтверждено данными работы¹²⁴.

При проведении реакции диоксирана **1a** с циклогексаном и адамантаном в присутствии хинальдина были зафиксированы аддукты ловушки с алкильными радикалами.¹⁸⁴ Реакция алканов и адамантана с диоксираном **1a** в присутствии CBrCl₃ приводила к набору галогенсодержащих продуктов, соотношение которых зависело от соотношения **1a**: CBrCl₃.³⁵ Эти и другие экспериментальные факты привели Миниски и сотр.^{34, 35, 184–185} к заключению об индуцированном алкильными радикалами, покинувшими клетку по пути *b* (реакция (9)), радикально-цепном распаде **1a** в присутствии алканов. Радикально-цепная модель была впоследствии распространена и на реакции диметилдиоксирана (**1a**) с эфирами и альдегидами.¹⁸⁴

Высокая селективность окисления алканов диоксиранами была отнесена на счет необычайной, по сравнению с другими алкоксирадикалами, селективности бирадикала диоксирана, позволяющей ему избирательно отрывать атом H от субстрата с последующим образованием продуктов реакции (реакция (9), путь *a*). В то же время присутствующий в системе кислород, взаимодействуя с выходящими из клетки радикалами (реакция (9), путь *b*), не дает развиваться радикально-цепному процессу.³⁴

Анализ кинетических закономерностей реакции окисления кумола диметилдиоксираном (**1a**), продуктов и термодинамики процесса также приводит к выводу о радикальном характере этой реакции.³⁶ Косвенным подтверждением в пользу образования радикалов является слабая хемилюминесценция (очевидно, возникающая в результате рекомбинации пероксидных радикалов¹⁹¹) в видимой области спектра, которой сопровождается данная реакция при проведении ее в присутствии кислорода.¹⁸⁷ Согласно обсуждаемому радикальному механизму, цепное разложение диоксирана **1a** (в отсутствие O₂) приводит к его «холостому» расходованию, вследствие чего выходы продуктов окисления кумола на конвертируемый диоксиран относительно невелики.³⁶ Радикальный механизм был предложен также для реакции диоксирана **1a** с изопентаном¹⁸⁹ и адамантаном.¹⁹⁰

Однако нетрудно заметить, что радикально-цепной механизм взаимодействия диоксиранов с насыщенными углеводородами находится в противоречии с кинетическими зависимостями и высокой селективностью реакций окисления, так хорошо объясняемой в рамках механизма внедрения (реакция (8)). Эти противоречия были частично сняты в работе Курчи и сотр.,³⁷ где изучено окисление адамантана (**24**) диоксираном **1a** в зависимости от реакционных условий. Продуктами окисления при молярном соотношении **1a**: **24**, равном ~1:1.2, являются спирт 1-AdOH (91.5%) и диол 1,3-Ad(OH)₂ (4.5%). Проведение же реакции в присутствии CCl₃Br (т. е. в тех же условиях, что использовались в упомя-

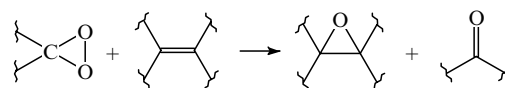
нутой выше работе Миниски и сотр.³⁵) приводило к резкому снижению селективности процесса и образованию целого ряда побочных продуктов: 1-AdBr (42.3%), 1-AdCl (9.2%), 2-AdBr (10.5%), 2-AdCl (2.5%), 2-AdOH (2.0%), адамантанон (<0.5%) и др.³⁷ Кинетика реакции, подчинявшаяся простому закону второго порядка в отсутствие CCl₃Br (как в атмосфере воздуха, так и в N₂), в его присутствии имела сложный характер. Оказалось также, что добавки CCl₃Br вызывают быстрый радикальный распад самого диоксирана **1a**.³⁷

Курчи, Адам и сотр.^{37–39} предположили, что в отсутствие факторов, способных индуцировать разложение диоксирана (различные примеси, например ионы металлов, световое облучение и т. д.), а также в отсутствие O₂ окисление алканов не включает радикально-цепной путь реакции. К таким «дестабилизирующим» факторам можно отнести также действие осушителей (например, MgSO₄) и привносимых вместе с ними примесей. Необходимо принимать в расчет и температуру, с ростом которой логично ожидать повышения доли радикальных процессов и, следовательно, уменьшения селективности процесса, а также природу (особенности строения, прочность C–H-связей и т. д.) окисляемого субстрата.

Интересная точка зрения на механизм взаимодействия диоксиранов с насыщенными углеводородами была высказана в работе¹⁹². На основании тщательного изучения первичного кинетического изотопного эффекта, а также продуктов реакции диоксирана **1a** с циклогексаном и метилциклогексаном в зависимости от реакционных условий как в растворе (0°C, атмосфера Ar), так и в газовой фазе (25°C), показано, что вклад реакций радикально-цепного окисления циклогексана и его метилзамещенных производных действительно имеет место в условиях эксперимента, однако основные продукты окисления — циклогексанон (в случае циклогексана) и соответствующий спирт (в случае метилциклогексана) — образуются именно в результате реализации механизма внедрения.¹⁹² Авторы этой работы предположили, что образование свободных радикалов может быть результатом изменения электронной конфигурации диоксирана (а именно, его перехода в триплетное (π, π^*)³-состояние со свойствами бирадикала) при взаимодействии с алканом. В зависимости от энергии и направления взаимодействия может реализоваться либо радикально-цепной механизм (β -распад бирадикала с образованием метильных радикалов), либо механизм внедрения (реакция (8)).¹⁹²

2. Окисление ненасыщенных соединений

Реакция эпексидирования соединений, содержащих двойные связи, является наиболее изученной и часто применяемой для препаративных целей окислительной реакцией диоксиранов:



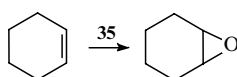
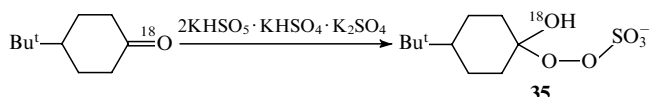
Эти процессы обычно проходят с высокой скоростью, дают хорошие выходы продуктов и характеризуются стереоспецифичностью. Еще одним достоинством этих реакций является сочетание мягких условий их проведения (низкие температуры, нейтральная среда) с возможностью изолировать нестабильные эпексиды, что иллюстрируется на примере синтеза pH-чувствительных оксапиранов из соответствующих метиленициклопропанов.¹⁹³ Диоксираны эффективно эпексидируют алкены, содержащие электронодонорные заместители,^{104, 107, 194–196} что, несомненно, является их преимуществом по сравнению с другими пероксидами, поскольку диоксираны более реакционноспособны, и позволяет получать достаточно лабильные эпексиды. Не менее важно и то, что диоксираны способны окислять электрононасыщенные алкены.^{103, 104, 197–199} И хотя соответствующие реакции обычно протекают сравнительно мед-

ленно, тем не менее при использовании избытка диоксирана можно достичь высоких выходов эпексидов.

Реакции эпексидирования можно проводить как с применением изолированного диоксирана, так и *in situ*.^{103, 104, 106, 107, 200–205} При использовании последнего способа необходимо строго контролировать pH среды (7.3–7.5) (таких проблем не возникает, когда применяется изолированный диоксиран). Иногда используют межфазный катализ (например, для нерастворимых в воде субстратов). В этом случае весьма перспективным представляется метод *in situ* с применением производных кислоты Каро — органических сульфопероксиангидридов.²⁰⁶ При этом генерация диоксиранов происходит в гомогенной органической среде, что сильно облегчает протекание реакции окисления. Одно из преимуществ метода *in situ* состоит в том, что кетон практически не расходуется в реакции (расходуется лишь оксон) и может быть количественно регенерирован по ее окончании.

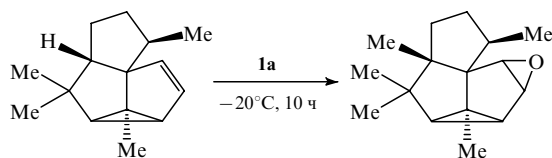
Большой интерес представляют реакции окисления *in situ*, когда в качестве предшественника диоксирана берут соответствующие оптически активные кетоны.^{107, 203–205} Так, используя в качестве исходных кетонов (+)-3-(трифторацетил)камфору или *R*-(+)- и *S*-(-)-3-метокси-3-фенил-4,4,4-трифторбутан-2-он, удалось осуществить асимметрическое эпексидирование прохиральных алкенов (*транс*-β-метилстирола, *транс*-окт-2-ена, *цис*-2-метил-октадец-7-ена) с оптическим выходом 12–20%.²⁰³ Энантиоселективное эпексидирование *транс*-стильбена и его 4,4'-диалкилзамещенных гомологов, катализируемое хиральными кетонами, в присутствии оксона (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄) при ~20°C приводит с выходом 90–95% к соответствующим эпексидам, обладающим 75–93%-ной энантиомерной чистотой.²⁰⁴

Касаясь реакций окисления *in situ*, отметим, что на основании экспериментов с изотопной меткой ¹⁸O было высказано предположение о том, что диоксирановый интермедиат не ответствен за эпексидирование олефинов *in situ*.²⁰⁷ Так, при эпексидировании циклогексена главным окислительным агентом является не диоксиран, а продукт присоединения аниона HOOSO₃⁻ к карбонильной группе кетона-переносчика — соединение **35** (соответствует интермедиату **A** на схеме 2).²⁰⁷

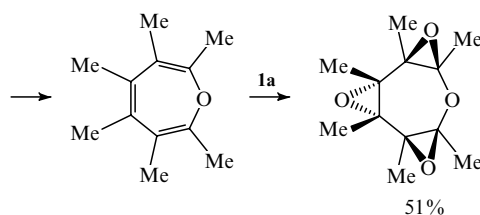
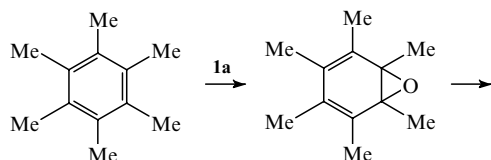


При взаимодействии диоксиранов (как *in situ*, так и в изолированной форме) с *цис*- и *транс*-алкенами наблюдается стереоселективность окисления: *цис*- и *транс*-алкены дают соответственно *цис*- и *транс*-эпексиды (*цис*-соединения более реакционноспособны).^{103, 104, 107, 195, 196, 208}

Действием диоксирана **1a** на полициклические напряженные алкены были получены соответствующие эпексиды.²⁰⁹

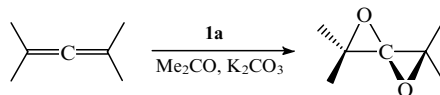


Полиоксиды гексаметилбензола образуются при окислении гексаметилбензола диоксираном **1a** через 2,3,4,5,6,7-гексамтилоксепин.²¹⁰



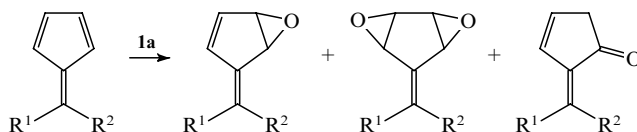
Аналогично взаимодействует с этим диоксираном и *экзо*, *экзо*, *экзо*-3,6,9-трис(4-метилфенилсульфонил)оксиметил-*цис*, *цис*-циклонона-1,4,7-триен.²¹¹

Диоксиран **1a** окисляет аллены и их производные (алленовые спирты и кислоты) до соответствующих диоксидов.^{212–216}



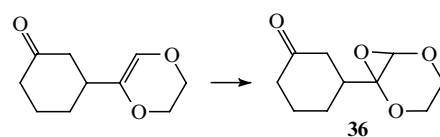
(*E*)- и (*Z*)-Арилидениндоны при взаимодействии с диоксираном **1a** образуют соответствующие спироэпексиды с выходом 70–90% (процесс характеризуется полной диастереоселективностью).²¹⁷

Взаимодействие 6,6-дизамещенных пентафульвенов, содержащих различающиеся по реакционной способности сопряженные двойные связи, с диоксираном **1a**, взятым в избытке, с хорошим выходом приводит к эндоциклическим диэпексидам. В случае стехиометрического соотношения реагентов образуется смесь моно- и диэпексидов²¹⁸ (экзоциклическая двойная связь остается незатронутой, что говорит об электрофильной природе **1a** как окислителя).

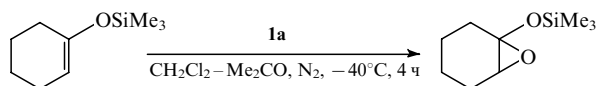


Диоксираны способны с хорошим выходом окислять аллильные спирты,¹⁰⁶ алкенилгидропероксиды,¹⁷² винилсиланы,²¹⁹ а также ненасыщенные кетоны, кислоты и сложные эфиры^{220, 221} в соответствующие эпексидпроизводные.

При окислении 4-диоксенилциклогексанона образуется эпексид **36**.²²²

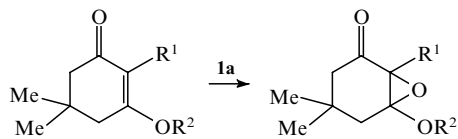


Предполагается, что реакция окисления силиловых эфиров енолов пероксидами, приводящая к α-гидроксикетонам, протекает через промежуточный эпексид.²²³ Оказалось, что такого рода эпексиды образуются также из силиловых эфиров, фосфатов и сложных эфиров енолов, а также из γ,δ-ненасыщенных 5- и 6-членных лактонов под действием диоксирана **1a**. Они могут быть выделены как индивидуальные вещества.²²⁴



Высокий выход (92–97%) спироэпексидов зафиксирован и при окислении енольных эфиров, например алкокси-(арил)метилендамантанов и метокси(2-нафтил)метилен-2-борнана диоксираном **1b**.²²⁵ Отметим для сравнения, что синтез эпексидэфиров или напряженных оксаспироалканов с применением пероксикислот зачастую не дает приемлемых результатов, поскольку в присутствии кислоты образующиеся оксираны претерпевают перегруппировку в α-алкокси- или α-гидроксикетоны.

Способность диоксиранов **1a** и **1b** эпексидировать электрононенасыщенные алкены можно проиллюстрировать на примере окисления 4-замещенных (*E*)-этилциннаматов диоксираном **1a**.¹⁹⁸ Относительно инертные енольные эфиры β-дикетонтов также эпексидируются диоксираном **1a** с количественным выходом.¹⁹⁹



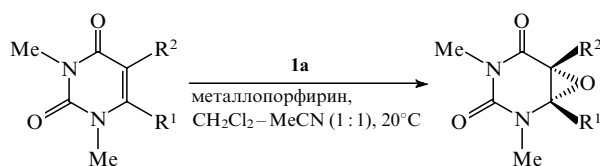
$R^1 = \text{H, Me}; R^2 = \text{Et, Bu, Ph}.$

Соответствующие эпексиды образуются и при окислении енольных фосфатов,²²⁶ γ-метилден-γ-бутиролактонов,²²⁷ ацил- и аллилферроценов.²²⁸

Эпексидирование первичных и вторичных алкениламмониновых солей диоксиранами **1a** и **1b** приводит к эпексипроизводным, из которых под действием карбоната натрия легко получаются с высоким выходом эпексидалкиламины.²²⁹ Скорость эпексидирования в данном случае меньше, чем при окислении простых олефинов, поскольку аммониевые группы дезактивируют двойные связи.

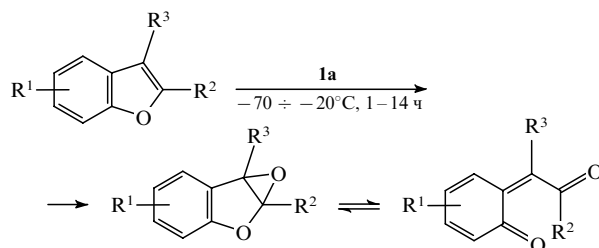
Авторам работы²³⁰ удалось зафиксировать сигнал ЯМР (при низкой температуре) эпексидов *цис*- и *транс*-(2-метил-оксиранил)бензамида, образующихся при окислении (*E*)- и (*Z*)-*N*-пропенилбензамидов диоксираном **1a**.

Примеры каталитического эпексидирования олефинов диоксиранами содержатся в работах^{231–233}. Так, эпексидирование 2,2-диметил-2*H*-хроменов диоксираном **1a** в присутствии хиральных Mn(III)(salen)-катализаторов Якобсена протекает энантиоселективно. В работе²³³ описывается селективное получение эпексидов производных урацила (важных интермедиатов в окислительных трансформациях ДНК) с использованием металлопорфиринов в качестве катализатора (попытка некаталитического получения эпексидов урацила с использованием в качестве окислителя диоксирана **1a** оказалась менее удачной из-за низкого выхода соответствующих эпексидов и из-за образования побочных продуктов²³⁴). Реакцию проводили в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeCN}$ (1 : 1) при 20°C в присутствии имидазола.



Другие диоксираны также обладают высоким окислительным потенциалом.^{1, 81, 82, 117, 235} Так, метилэтидиоксиран (**1m**) использовался для эпексидирования натуральных триглицеридов в двухфазной системе бутан-2-он – вода в присутствии 18-краун-6-эфира,²³⁵ а дифтордиоксиран (**1k**) — для эпексидирования фторзамещенных алкенов $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CHF}$ (выходы эпексидов > 95%).⁸²

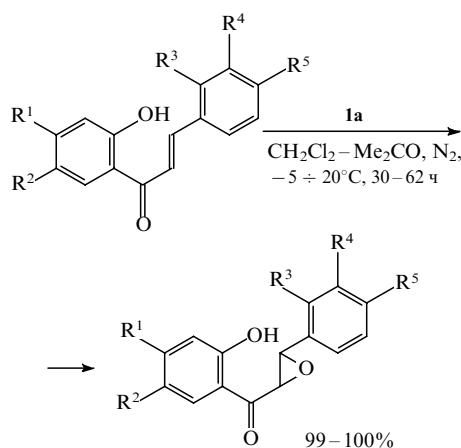
Особо следует выделить работы, которые помимо синтетической ценности имеют важный медико-биологический аспект. К таким исследованиям относятся, например, работы^{236–245} по эпексидированию диоксиранами фуранов. Известно, что бензофураны токсичны для животных и человека. Причиной их токсичности могут быть лабильные эпексиды, образующиеся при окислении фуранового цикла.^{236, 246, 247} Однако даже при низких температурах эпексиды бензофурана до сих пор не удавалось зарегистрировать. Это стало возможным лишь благодаря применению диоксирана **1a**.^{236–243} С его помощью были получены эпексиды замещенных бензофуранов, находящиеся в равновесии с соответствующими хинонметидами.



$R^1 = \text{H, Me, OMe, Cl, MeCO}; R^2 = \text{H, Me, CH}_2\text{OH, CH(OMe)Ph, CO}_2\text{Et}; R^3 = \text{H, Me, Bu}^t, \text{C}_6\text{H}_3\text{R}^4\text{R}^5\text{-3,4} (R^4 = \text{H, NO}_2; R^5 = \text{H, MeO}).$

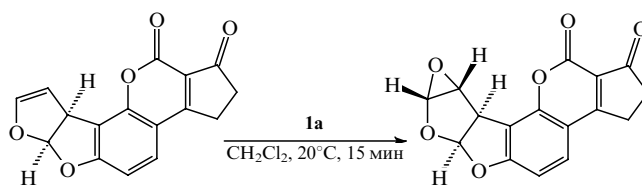
Действием диоксирана **1a** достигнуто регио- и стереоселективное окисление енольных связей $\text{C}(3)=\text{C}(4)$ в молекулах биологически активных тритерпенов, содержащих фрагмент норхинонметиды (например, пристимерина, тингенон).²⁴⁸

Не менее важное значение имеют реакции окисления диоксиранами стероидов, флавонов и халконов.^{249–257} Эпексиды халконов являются важными строительными блоками в органическом синтезе и играют значительную роль в биосинтезе многих флавоноидных систем. При окислении гидроксехалконов диоксираном **1a** с высокими выходами были получены неустойчивые в кислотных и щелочных условиях эпексидные продукты.²⁴⁹

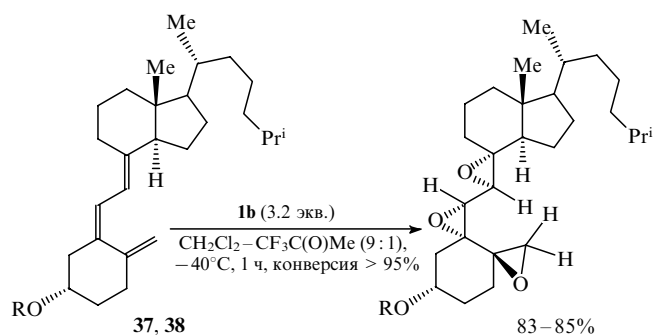


R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
H	Cl	H	H	H
H	H	H	H	Cl
H	H	MeO	H	H
H	H	H	MeO	H
Me	H	H	H	H
H	Me	H	H	MeO
H	Cl	H	H	MeO

Реакция эпексидирования была успешно использована для получения 8,9-эпексиды афлатоксина **B₁**, известного своими канцерогенными свойствами.²⁵⁸



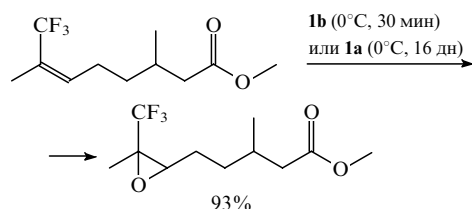
Высокая селективность отмечена в реакции диоксиранов **1a** и **1b** с витамином **D₃** и его 3-*O*-ацилпроизводными.²⁵⁹ Взаимодействие 3β-ацетил- (**37**) и 3β-(*n*-бромбензоил)витамина **D₃** (**38**) с метил(трифторметил)диоксираном (**1b**) приводит к соответствующим (*R,R,R*)-триэпексидам.



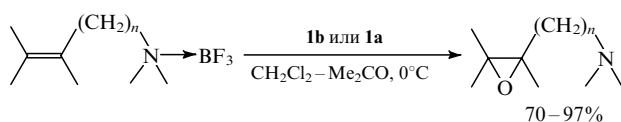
R = Ac (37), *p*-BrC₆H₄CO (38).

Витамин D₂ и его 3β-*O*-ацетилпроизводное под действием того же диоксирана превращаются в соответствующие (*R,R,R,R*)-тетраэпоксиды.²⁶⁰

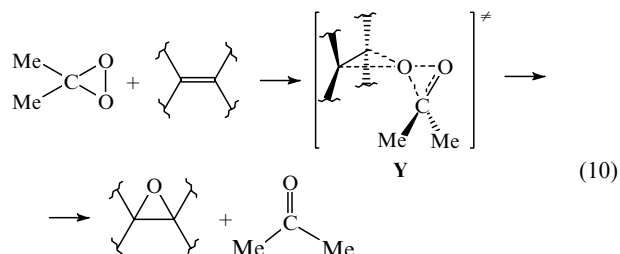
Интересны исследования по получению с помощью диоксиранов эпоксипроизводных ювенильных гормонов насекомых,^{261, 262} играющих важную роль в их росте и развитии. В работе²⁶² имеется пример эпексидирования соединения, содержащего CF₃-группу у атома углерода двойной связи.



С целью получения индольных алкалоидов используют эпексидирование аминалкенов. Однако эпексидирование таких субстратов традиционными реагентами затруднено из-за преимущественного окисления атома азота. Лишь недавно²⁶³ с помощью диоксиранов в присутствии BF₃·Et₂O удалось осуществить хемоселективный синтез эпоксидов ряда третичных аминов, содержащих алкеновые группы.



Взаимодействие диоксиранов с алкенами (табл. 5) описывается уравнением второго порядка^{39, 116, 195, 198, 196, 264, 265} (*цис*-изомеры реагируют примерно в 10 раз быстрее, чем *транс*-изомеры). На основании экспериментальных результатов был предложен¹⁹⁶ механизм реакции, включающий стадию образования согласованного переходного состояния спиротипа (Y).

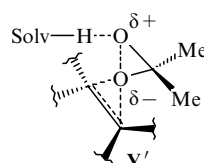


Такой механизм хорошо согласуется с данными Марри и Гу²⁶⁴ по влиянию растворителей на скорость эпексидирования *транс*-этилциннамата и циклогексена: анализ полученных результатов с помощью уравнения Камлета-Тафта, учитывающего способность растворителя быть донором или акцептором водородной связи (ДВС- или АВС-растворители соответственно), показал, что ДВС-растворители увеличивают скорость эпексидирования, в то время как

Таблица 5. Константы скорости второго порядка эпексидирования ди- и монозамещенных алкенов диоксираном **1a** в осушенном ацетоне (по данным работы¹⁹⁵).

Алкен	$k_2 \cdot 10^2$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	Относительная реакционная способность
<i>цис</i> -Гекс-3-ен	47±3	8.3
<i>транс</i> -Гекс-3-ен	5.7±0.4	1.0
<i>цис</i> -4,4-Диметилпент-2-ен	33±2	5.8
<i>транс</i> -4,4-Диметилпент-2-ен	2.3±0.1	0.4
<i>цис</i> -2,5-Диметилгекс-3-ен	39±2	6.8
<i>транс</i> -2,5-Диметилгекс-3-ен	2±1	0.4
<i>транс</i> -2,2,5,5-Тетраметилгекс-3-ен	0.024±0.004	0.004
Циклогексен	48±2	8.4
<i>цис</i> -1-Фенилпропен	18±2	3.2
<i>транс</i> -1-Фенилпропен	29±2	5.1
<i>цис</i> -Стильбен	4.0±0.1	0.70
<i>транс</i> -Стильбен	4.3±0.2	0.75
Инден	22±1	3.9
4-Метоксистирол	57±3	10.0
4-Метилстирол	25±1	4.4
Стирол	13±1	2.3
4-Бромстирол	8.9±0.3	1.6
3-Нитростирол	3.0±0.3	0.53
3,3-Диметилбут-1-ен	3.3±0.1	0.58
3-Метилбут-1-ен-3-ол	1.6±0.2	0.28

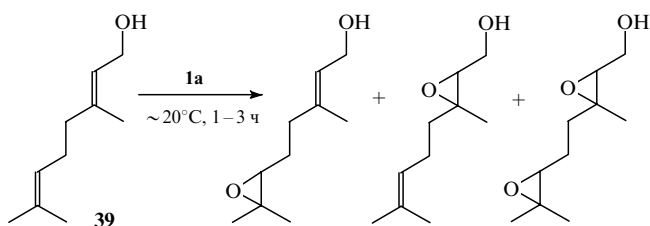
АВС-растворители замедляют этот процесс.²⁶⁴ Переходное состояние Y', аналогичное переходному состоянию Y, но учитывающее действие растворителей на скорость реакции, хорошо объясняет наблюдаемые закономерности.



Действительно, ДВС-растворители (MeOH, CDCl₃, AcOH) стабилизируют отрицательный заряд на атоме кислорода, образуя Н-связь с молекулой растворителя, тем самым облегчая эпексидирование. Напротив, АВС-растворители дестабилизируют промежуточное состояние, что замедляет скорость реакции. Это предположение хорошо объясняет тот факт, что добавки воды (которую можно рассматривать как ДВС-растворитель) увеличивают скорость эпексидирования.¹⁹⁵ Сравнительно большие отрицательные значения энтропийного фактора Δ*S*[‡] также свидетельствуют в пользу образования упорядоченного переходного состояния спиротипа.²⁶⁴

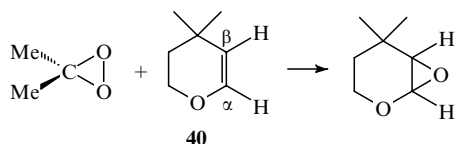
Данные Мессегера и сотр.,¹¹⁶ изучавших влияние растворителей на реакцию эпексидирования *цис*-стильбена с использованием более концентрированных растворов диоксирана **1a** (см. раздел II), хорошо согласуются с данными Марри и Гу,²⁶⁴ с той лишь разницей, что благодаря использованию свободных от ацетона растворов диоксирана **1a** в работе¹¹⁶ эффект был более ярко выражен.

Эффект растворителя, равно как и влияние заместителей проявляется не только в изменении скорости реакции, но и в изменении диастереоселективности и региоселективности процесса эпексидирования.^{266–268} Было показано,^{266, 267} что диастереоселективность эпексидирования диоксираном **1a** замещенных циклогексенов определяется строением субстрата и растворителем, что включает в себя стерические эффекты, диполь-дипольное взаимодействие, действие водородных связей и прочие факторы. Похожий эффект растворителя проявляется и при эпексидировании ациклических аллильных спиртов,²⁶⁸ в частности гераниола (**39**).



В полярной среде $\text{MeOH} - \text{Me}_2\text{CO}$ (9:1) соотношение 6,7- и 2,3-моноэпоксидов равно 88:12, в то время как в менее полярной системе $\text{CCl}_4 - \text{Me}_2\text{CO}$ (9:1) оно составляет 51:49.²⁶⁸ Действительно, Δ^6 -двойная связь в спирте **39** является более нуклеофильной по сравнению с дезактивированной OH -группой Δ^2 -связью и, следовательно, именно Δ^6 -связь будет предпочтительно атаковаться диоксираном. Метанол стабилизирует переходное состояние благодаря образованию водородной связи, так что вклад собственной OH -группы гераниола в стабилизацию переходного состояния практически сведен до минимума.²⁶⁸ В неполярном CCl_4 , напротив, внешняя стабилизация гораздо менее ощутима, и переходное состояние будет в сильной степени стабилизироваться водородной связью собственной OH -группы спирта **39**, что выражается в большем выходе 2,3-эпоксидов.²⁶⁸

Интересная ситуация наблюдается при окислении диоксираном **1a** 4,4-диметил-2,3-дигидро- γ -пирана (**40**).²⁶⁹

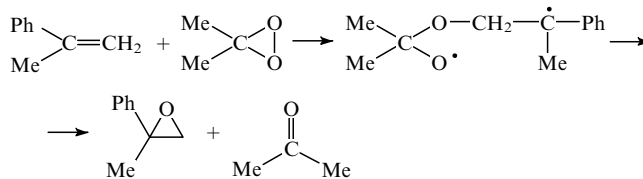


Как показало исследование вторичного кинетического изотопного эффекта, имеет место более высокая степень регибридизации атома углерода в β -положении (по сравнению с C_α) в ведущем к эпоксиду переходном состоянии. Следовательно, эта реакция идет не через симметричное переходное состояние, а является несинхронным согласованным процессом.²⁶⁹ Этот пример не может быть распространен на простые алкены, в которых электронная плотность у атомов C_α и C_β не различается. Действительно, экспериментальные значения α - и β -изотопного эффекта в реакции диоксирана **1a** с 1-фенил-3-метил-2-бутеном и 2,2,7,7-тетраметил-циклоокт-4-еном и их дейтерированными аналогами свидетельствуют в пользу образования согласованного переходного состояния спиротипа.²⁷⁰

Исследование кинетики реакций эпексидирования также подтверждает электрофильный характер реакции: из зависимости Гаммета для серии замещенных стиролов¹⁹⁵ и 4-замещенных (*E*)-этилциннаматов¹⁹⁸ были получены значения $\rho^+ = -0.9$ и -1.53 соответственно. Изучение кинетики эпексидирования халконов (безводный ацетон, 30°C) показало, что электронодонорные заместители в положениях 4 и 4' способствуют ускорению реакции (для 4- и 4'-замещенных халконов значения ρ^+ равны -1.03 и -0.182 соответственно).²⁶⁵

Как уже отмечалось, экспериментальные результаты указывают на молекулярный механизм реакции эпексидирования алкенов диоксиранами (реакция (10)). Однако имеются доводы и в пользу свободнорадикального механизма реакции эпексидирования.¹⁸⁵ Так, при окислении α -метилстирола диоксираном **1a** помимо эпексида (35%) и продукта его перегруппировки — α -фенилпропиональдегида (51%) — были обнаружены аллильный спирт $\text{PhC}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{CH}_2$ (6%) и соответствующий альдегид $\text{PhC}(\text{CHO})=\text{CH}_2$ (5%). Авторы работы¹⁸⁵ предположили, что алкены могут индуцировать гомолиз диметилдиоксирана (**1a**), а образование

эпексидов может быть объяснено в рамках радикального механизма.



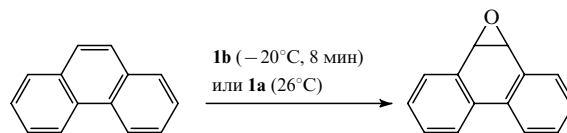
Эти результаты, находящиеся в противоречии с молекулярным механизмом реакции, стали предметом отдельного рассмотрения в работе Адама, Курчи и сотр.³⁹ Полученные ими данные³⁹ свидетельствовали об отсутствии радикальных процессов в реакции алкенов с диоксиранами. В частности, реакция диоксирана **1a** с α -метилстиролом подчиняется закону второго порядка как в обычных условиях, так и в инертной атмосфере (N_2); единственным продуктом реакции является соответствующий эпексид (ни аллильный спирт, ни соответствующий альдегид обнаружены не были даже в условиях наиболее благоприятствующих развитию радикально-цепных процессов (56°C, присутствие CBrCl_3). Доказательства в пользу отсутствия радикально-цепных процессов были получены и при изучении реакций эпексидирования *транс*-циклооктена и 2-винилциклопропана.³⁹

Эти примеры еще раз подтверждают, что в отсутствие факторов, способных вызвать радикально-цепной процесс, окисление алкенов и алканов диоксиранами скорее всего не включает радикальных путей реакции.^{37–39}

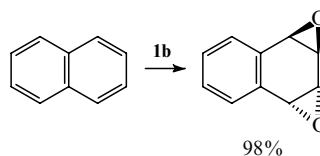
3. Окисление полиароматических углеводородов

Изучение химических превращений ПАУ под действием диоксиранов является крайне важной задачей хотя бы уже потому, что многие ПАУ — опасные канцерогены. Проявлению мутагенной и канцерогенной активности ПАУ предшествует процесс метаболической активации,²⁷¹ т.е. сложной последовательности окислительных превращений, важнейшими интермедиатами в которых являются нестабильные оксиды аренов. Для получения этих важных интермедиатов в большинстве случаев применяют многостадийный синтез. Использование же прямых методов окисления классическими реагентами (пероксикислотами, гипохлоритами и т.д.) зачастую ограничено, так как многие аренокисды чувствительны к кислоте, воде или нуклеофилам.

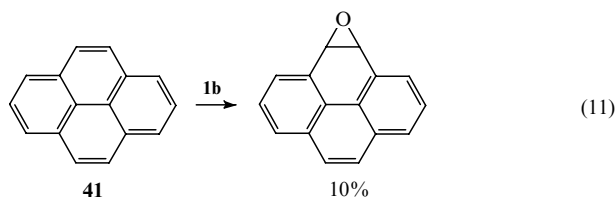
Диоксираны являются удобными реагентами для окислительной функционализации ПАУ.^{1, 3, 40, 45–47, 272, 273} Так, взаимодействие диоксиранов **1a** и **1b** с фенантреном в растворе приводит к соответствующему оксиду с выходом 83 и 96% соответственно.^{1, 272}



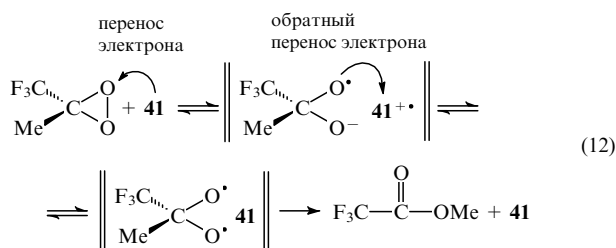
Другой характерный пример — реакция диоксирана **1b** с нафталином, приводящая к *анти*-1,2:3,4-диоксиду.²⁷²



Однако с пиреном (**41**) реакция протекает менее эффективно.²⁷²



Среди продуктов реакции (11) был обнаружен также эфир CF_3COOMe (один из продуктов разложения диоксирана **1b** (см. раздел III)), а спектр ЭПР системы (-30°C) содержал сигнал катион-радикала пирена.²⁷² Было высказано предположение,²⁷² что низкий выход продукта окисления связан с конкурирующей реакцией переноса электрона, приводящей к образованию эфира CF_3COOMe .



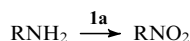
По существу, аналогичный механизм был предложен для объяснения хемилюминесценции диоксиранов в присутствии некоторых активаторов, который будет подробно рассмотрен в разделе V.

Учитывая образование диоксиранов в реакции газовой озонирования ненасыщенных углеводородов,^{41–44} достаточно высокие концентрации O_3 , алкенов и ПАУ в атмосфере, а также канцерогенные свойства производных ПАУ, Марри с сотр.^{1, 3, 40, 46} предположил, что реакции ПАУ с диоксиранами могут быть ответственны за формирование канцерогенных соединений в атмосфере. Для проверки этой гипотезы было проведено газозное окисление ПАУ в условиях, приближенных к атмосферным.^{3, 46, 47} Газовая струя диоксирана **1a** в ацетоне или в смеси $\text{Me}_2\text{CO} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ подавалась на ПАУ, нанесенные на силикагель. И хотя выход образующихся оксидов в большинстве случаев оказался несколько ниже, чем при жидкофазном окислении, было продемонстрировано, что диоксираны могут вовлекаться в возможные атмосферные реакции с ПАУ. Более того, когда ПАУ, нанесенные на силикагель, окисляли газовой смесью $\text{O}_3 - \text{Me}_2\text{C} = \text{CMe}_2$,⁴⁷ реакция приводила к образованию продуктов, аналогичных полученным при окислении диоксираном **1a** (обычный озонлиз в этих условиях не дает такого рода продуктов).

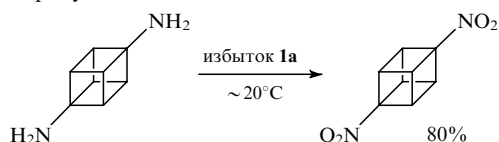
4. Окисление соединений, содержащих гетероатомы

а. Азотсодержащие соединения

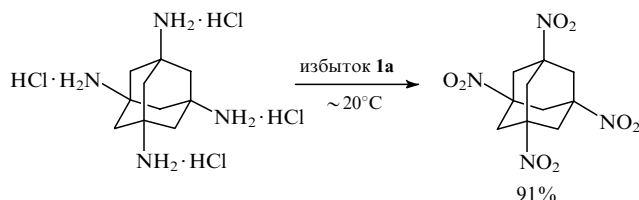
Окисление первичных аминов диметилдиоксираном (**1a**) протекает быстро (от нескольких минут до нескольких часов) и приводит к соответствующим нитросоединениям.^{274, 275}



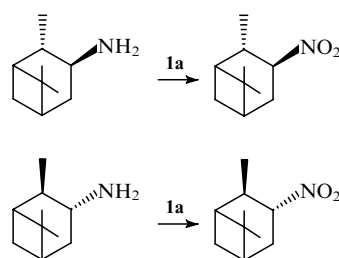
Полиамины также превращаются в нитросоединения. Так, 1,4-диаминокубан при взаимодействии с **1a** дает 1,4-динитрокубан.²⁷⁵



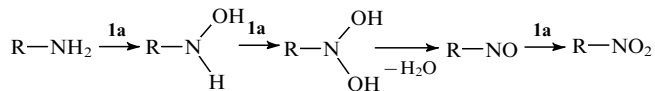
Последний также может быть получен реакцией диоксирана **1a** с 1,4-диизоцианатокубаном (однако в этом случае требуется присутствие H_2O).²⁷⁶ Другим характерным примером окисления полиаминов является превращение 1,3,5,7-тетрааминоадамантана (в виде тетрагидрохлорида) в 1,3,5,7-тетранитроадамантан,²⁷⁵ отличающийся крайней взрывоопасностью, сочетающейся с термической стабильностью.



Хиральные амины дают соответствующие нитросоединения с сохранением конфигурации.²⁷⁷

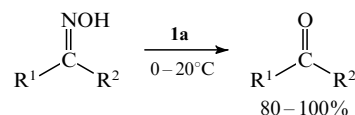


Предполагается,²⁷⁴ что окисление первичных аминов идет в несколько стадий, включающих в себя промежуточное образование гидросиламинов и нитрозосоединений, которое может частично контролироваться на стадии образования гидросиламина.²⁷⁸

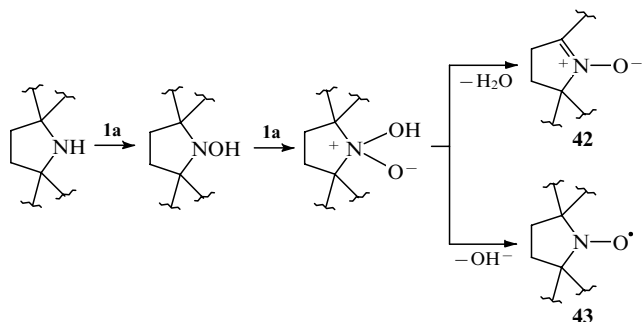


Описанная последовательность реакций может включать в себя либо внедрение кислорода по связи $\text{N} - \text{H}$ (аналогично внедрению в $\text{C} - \text{H}$ -связь насыщенных углеводородов), либо образование интермедиата типа N -оксида и его последующую перегруппировку в гидросиламин.²⁷⁷

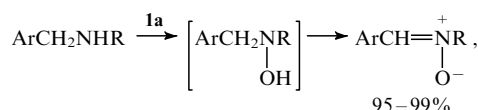
Нитросоединения не всегда являются единственными продуктами реакции. Так, окисление некоторых алифатических первичных аминов диоксираном **1a** (изолированным или *in situ*) в зависимости от реакционных условий приводит к оксима, нитрозоалканам, нитроалканам и оксазиридинам.²⁷⁹ В некоторых случаях в числе продуктов реакции оказываются соответствующие нитроны, возникающие при окислении промежуточных иминов.²⁷⁹ При окислении кето-оксимумов диоксираном **1a** с высоким выходом образуются соответствующие кетоны.²⁸⁰



Вторичные амины реагируют с диоксираном **1a** (1:1) с образованием гидросиламинов.²⁸¹ При избытке диоксирана продуктами являются либо нитрон **42** (если в α -положении к аминогруппе находится водород), либо стабильный имин-оксильный радикал **43** (в отсутствие α -водорода).²⁸²



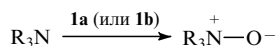
Ряд нитронов был получен реакцией диоксирана **1a** с арилзамещенными вторичными аминами^{283, 284}



а окисление *N*-метиланилина приводит к динитрофу.²⁸⁴

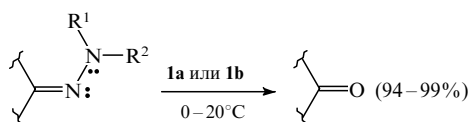
Хороший выход иминоксильных радикалов (нитрокси-дов) зафиксирован при окислении вторичных аминов диоксиранами, генерируемых *in situ* в системе Me₂CO–(2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄)–CH₂Cl₂–H₂O–Bu₄NHSO₄ (меж-фазный катализатор).²⁸⁵

Третичные амины, в том числе пиридины, окисляются диоксиранами **1a** и **1b** до *N*-оксидов.^{3, 105, 263, 286, 287}

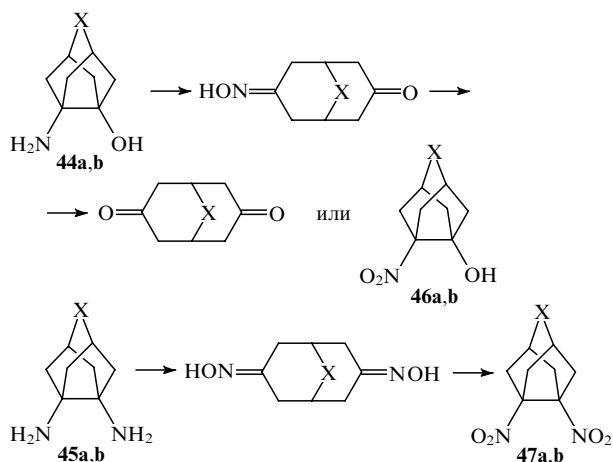


Интересно, что некоторые *N*-оксиды вызывают разложение диоксиранов,^{3, 263, 286} выделяющийся при этом кислород находится в синглетном состоянии²⁸⁶ (см. раздел V).

Диоксираны оказались удобными реагентами для регенерации исходных кетонов из производных гидразонов²⁸⁸ — соединений, часто используемых в органической химии для выделения карбонильных соединений из реакционной массы и их очистки.



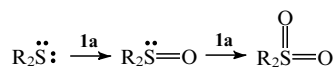
Недавно²⁸⁹ обнаружены новые варианты реакций окисления аминов с участием диоксирана **1a**: 1) окислительная фрагментация 2-аминоспиртов **44a,b** или 1,2-диаминов **45a,b** в соответствующие моно- и диоксиды бициклических дикетонов и 2) внутримолекулярное окислительное превращение последних в трициклические 2-нитроспирты **46b** и 1,2-динитросоединения **47a,b**.



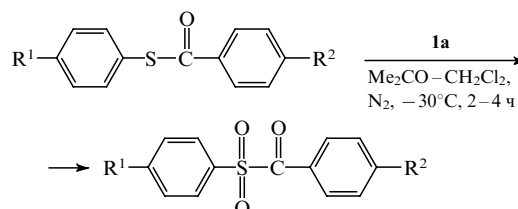
X = CH₂ (a), C₆H₄-o (b).

6. Серо- и фосфорсодержащие соединения

Диоксираны селективно окисляют сульфиды до соответствующих сульфоксидов (при эквимольном соотношении реагентов) и сульфонов (при избытке диоксирана).



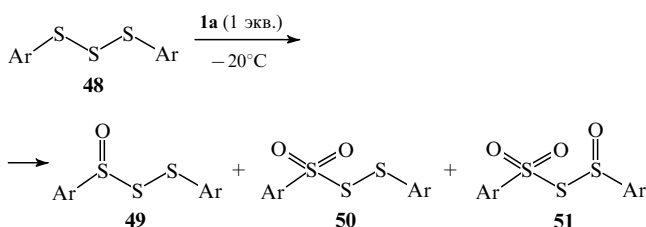
Так, диметилдиоксиран (**1a**) количественно окисляет тиоэфиры до соответствующих лабильных α-оксосульфонов.²⁹⁰



Окисление (*Z*)-1-тиоауранов, (*E*)-3-арилиден-1-тиохроман-4-онов и (*E*)-3-арилиден-1-тиофлаван-4-онов с помощью диоксирана **1a** приводит к соответствующим сульфонам и(или) сульфоксидам.²⁹¹ Реакция диоксирана **1a**, взятого в избытке, с кетен-*S,S*-ацетальми, тиоацетальми и тиокетальми дает соответствующие биссульфоны с прекрасным выходом.²⁹² При окислении биссульфидов одним, двумя и тремя эквивалентами диметилдиоксирана образуются соответственно моно-, биссульфоксиды и сульфоксидсульфоны, причем температура реакции и порядок добавления реагентов сильно влияют на соотношение продуктов.²⁹²

Соответствующие сульфиды и сульфоны с высоким выходом получаются при хемоселективном окислении диоксираном **1a** пентакарбонил[амино(арилтиоалкил)карбен]-хромового(0) комплекса.²⁹³

При низкотемпературном (–20°C) окислении²⁹⁴ бис-(*n*-метоксифенил)трисульфана (**48**) образуется монооксид **49**, а также небольшие количества 1,1-диоксида **50** и трисулфана-1,1,3-триоксида **51**.

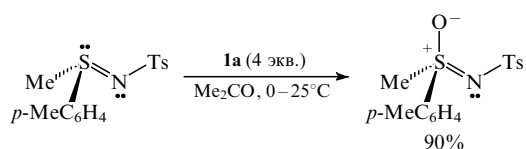


Ar = 4-MeOC₆H₄.

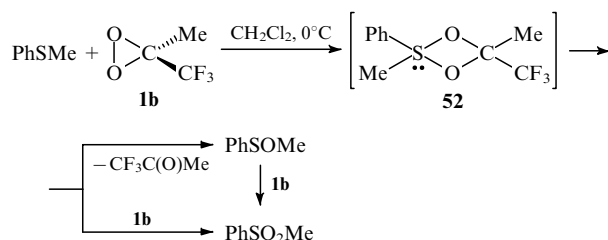
Высокий энантиомерный выход получен при окислении прохиральных сульфидов до хиральных сульфоксидов с использованием генерируемых *in situ* диоксиранов.²⁹⁵

В реакциях с сульфидами диоксираны действуют как электрофильные реагенты: из уравнения Гаммета, полученного для окисления серии метил(4-*R*-фенил)сульфидов до сульфоксидов, а сульфоксидов до сульфонов, найдены значения ρ^+ –0.77 и –0.76 соответственно, причем диоксираны реагируют с сульфидами быстрее, чем с сульфоксидами.²⁹⁶ Используя реакцию с тиантрин-5-оксидом в качестве теста на электрофильность,²⁹⁷ Адам и Голш²⁹⁸ также подтвердили электрофильную природу диоксирана **1a** как окислителя.

Об этом свидетельствует и тот факт, что скорость окисления с помощью диоксирана **1a** сульфилиминов, содержащих в ароматическом ядре электронодонорные заместители, значительно возрастает, по сравнению со скоростью окисления сульфилиминов с электроноакцепторными заместителями.²⁹⁹ Примечательно, что описанный метод оказался удобен для синтеза хиральных сульфоксииминов (оптическая чистота 80%).



Касааясь вопроса о механизме окисления серосодержащих соединений, необходимо отметить работу³⁰⁰ по окислению фенолметилсульфида диоксираном **1b**, в которой постулируется образование гипервалентного сульфурового интермедиата **52**.

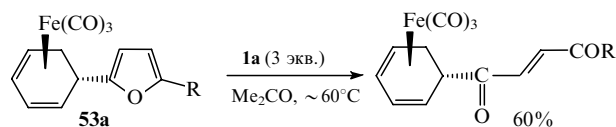


Из немногочисленных примеров окисления диоксиранами фосфорсодержащих соединений следует отметить реакцию метил(трифторметил)диоксирана (**1b**) с трифенилфосфином, приводящую к фосфиноксиду; эта реакция используется для определения концентрации диоксиранов.¹

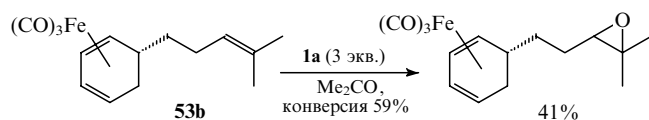
в. Окисление металлоорганических соединений

Описанные выше окислительные превращения с участием диоксиранов наблюдаются и при окислении металлосодержащих соединений.³⁰¹ В большинстве случаев эти реакции характеризуются высокой хемоселективностью, так как не сопровождаются окислительным разложением металлокомплексов.

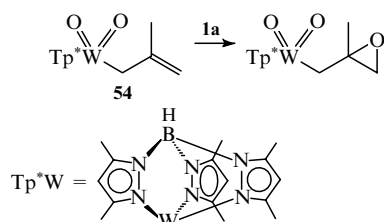
Окисление трикарбонильных комплексов железа **53a**, содержащих фурилциклогексадиеновый лиганд, сопровождается раскрытием фуранового цикла и приводит к соответствующему карбонильному соединению.³⁰²



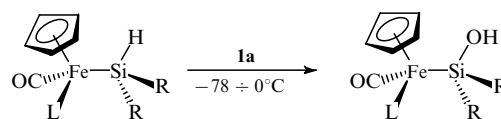
Окисление близкого по строению комплекса железа **53b** приводит к смеси (50:50) диастереомерных эпоксидов. Наиболее приемлемые результаты получены при повышенных температурах (при низких температурах побочно протекает реакция окислительного разложения комплекса путем прямого окисления железа).³⁰³



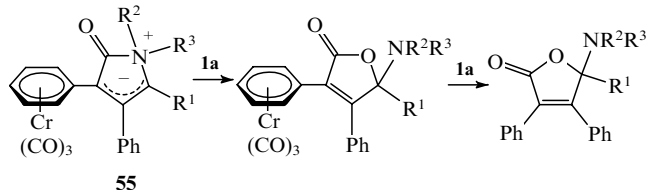
Взаимодействие алкенового комплекса вольфрама **54** с диоксираном **1a** приводит к количественному образованию соответствующего эпоксида.³⁰⁴



Феррогидридосиланы реагируют с **1a** с образованием соответствующих ферросиланолов.^{305, 306}

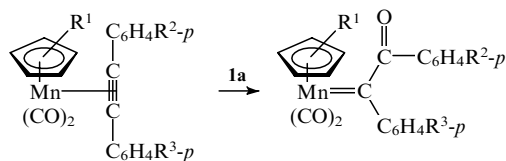


Реакция илидного (η^6 -арен)хромтрикарбонильного комплекса **55** с диоксираном **1a** дает соответствующий комплекс лактона, который при дальнейшем добавлении окислителя превращается в свободный от металла лактон.³⁰⁷

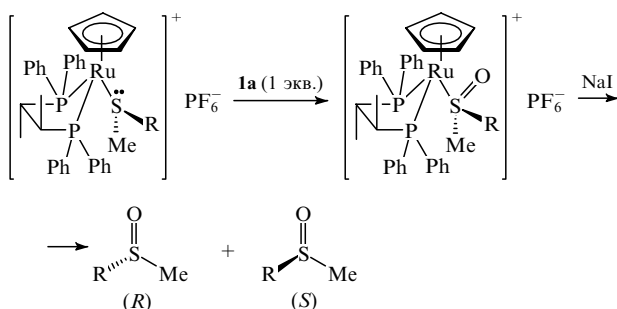


$R^1 = H, Me, Ph; R^2 = R^3 = Me, R^2 - R^3 = (CH_2)_5, R^2 = Me, R^3 = cyclo-C_3H_5$.

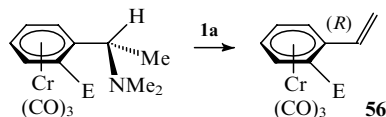
Окислительные возможности диоксиранов прекрасно иллюстрируются на примере превращения толановых марганецсодержащих комплексов в α -оксокарбеновые (по-видимому, эта реакция протекает через промежуточное эпоксидирование алкина).³⁰⁸



Окисление фосфиновых комплексов железа и вольфрама дает соответствующие металлофосфиноксиды.³⁰⁹ Серосодержащие металлокомплексы также окисляются диоксиранами.³¹⁰⁻³¹² Так, в работах^{311, 312} описан новый подход к синтезу хиральных сульфоксидов через диастереоселективное окисление диоксираном **1a** входящего в металлокомплекс прохирального тиозфира. Реакция протекает через промежуточное образование хирального сульфоксидного комплекса рутения. Последующее разрушение комплекса сопровождается высвобождением хирального сульфоксида.

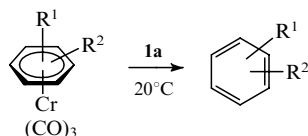


Окислением хирального аминоксодержащего (η^6 -арен)хромтрикарбонильного комплекса с помощью диоксирана **1a** через промежуточные *N*-оксиды был получен энантиомерно чистый винилзамещенный комплекс **56**.³¹³

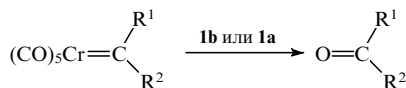


Диоксираны помимо окисления лигандов могут быть использованы для окислительного разложения металлоком-

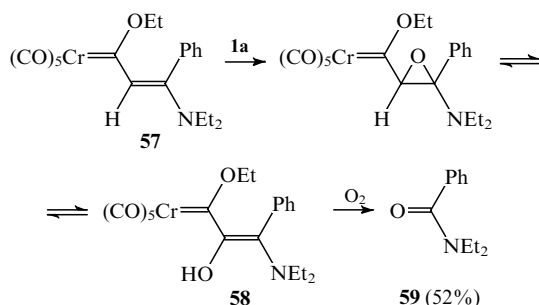
плексов. Так, входящие в (η^6 -арен)хромтрикарбонильные комплексы органические лиганды количественно высвобождаются под действием диоксирана **1a**.³¹⁴



Аналогичное действие диоксираны оказывают и на карбеновые комплексы Фишера.^{301, 315–317}

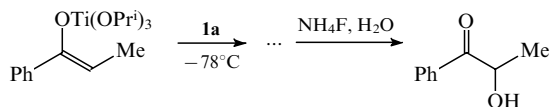


Однако в случае комплексов Фишера **57**, содержащих сопряженные енаминовые фрагменты, реакция не отличается отмеченной выше селективностью и вместо ожидаемого амидноэфира приводит к амиду **59** через интермедиат **58**.³¹⁷

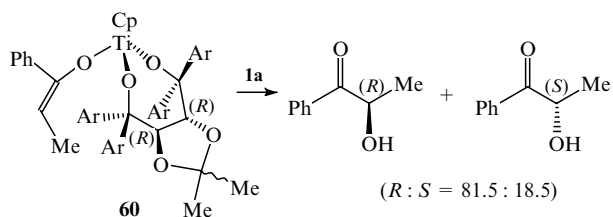


Процесс высвобождения органических лигандов с помощью диоксирана **1a** при декомплексации (η^4 -диен)железотрикарбонильных и μ -(η^2 -алкин)дикоальтгексакарбонильных комплексов конкурирует с окислением ненасыщенных фрагментов, присутствующих в высвобождаемых соединениях.³¹⁸

Енолаты Li, Na и Ti в большинстве случаев дают соответствующие α -гидроксикарбонильные продукты.^{159, 319, 320} Интересно, что лучшие результаты достигаются при проведении реакции при пониженных температурах.



При окислении аналогичных хиральных енолатов стереоселективность процесса практически не зависит от температуры и растворителя, но зависит от природы лигандов у центрального атома металла.³²⁰ Наиболее высокий энантиомерный избыток 2-гидрокси-1-оксо-1-фенилпропана (63% *R*) достигается при окислении енолата **60**, содержащего хиральный лиганд с объемными 1-нафтильными группами, где стерические различия между двумя конформерами наиболее ярко выражены.³²⁰

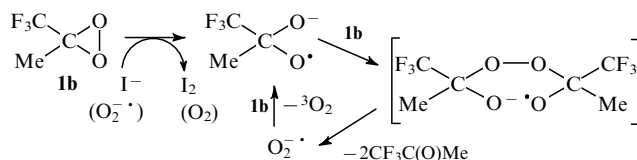


Ar — 1-нафтил, Cp — цикlopentadiенил.

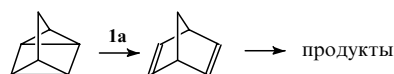
г. Прочие реакции диоксиранов

Реакции одноэлектронного переноса с участием диоксиранов были частично рассмотрены в разделах IV.3 и III.2 в связи с механизмами окисления пирена²⁷² и взаимодействием диоксиранов с аминоксиллами.^{120, 124} Характерной реакцией одноэлектронного переноса является быстрое разложение диоксирана **1b** до $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Me}$ и O_2 в присутствии каталитических количеств иодида тетрабутиламмония или лития.³²¹ На основании экспериментальных данных был предложен электронно-цепной механизм расходования диоксирана **1b**, согласно которому анион I^- передает электрон диоксирану с образованием анион-радикала. Последний, встречаясь с другой молекулой диоксирана, образует димерный анион-радикал, разлагающийся до кетона и $\text{O}_2^{\cdot -}$. Затем анион-радикал $\text{O}_2^{\cdot -}$ передает электрон новой молекуле диоксирана, замыкая тем самым каталитический цикл. Таким образом, супероксид-ион является носителем цепи, а анион I^- — ее инициатором (схема 10).³²¹

Схема 10

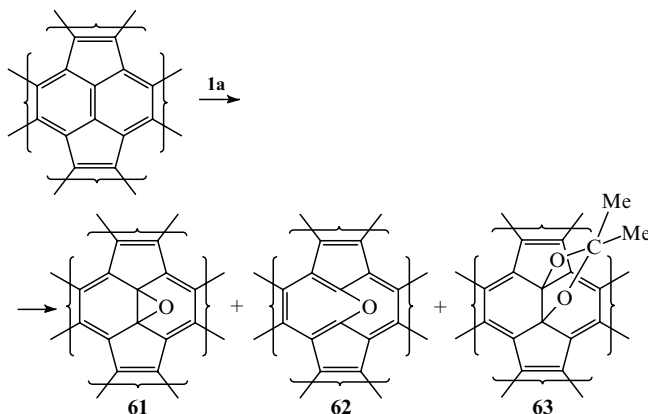


Один из возможных механизмов реакции квадрициклана с диоксираном **1a** также предполагал перенос электрона.^{322, 323} Известно, что диоксиран **1a** даже в незначительных количествах ($7.4 \cdot 10^{-4}$ ммоль) способен катализировать реакцию изомеризации квадрициклана в норборнадиен.



Кроме того, именно перенос электрона ответствен за хемилюминесценцию в реакциях диоксиранов с ПАУ и Ru(II).^{6, 10, 12, 15–17} Заметим, что способность диоксиранов акцептировать электрон находится в хорошем соответствии с их теоретически рассчитанным значением сродства к электрону (2 эВ).³²⁴

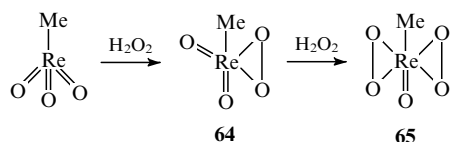
Реакция диоксирана **1a** с фуллереном³²⁵ является исключительным примером, когда при взаимодействии с органическими субстратами диоксиран проявляет свою би-радикальную природу: среди продуктов окисления фуллеренов наряду с эпоксидом **61** и оксопроизводным **62** было обнаружено производное 1,3-диоксолана **63**.³²⁵



В работе³²⁶ описано применение диоксирана **1a** для синтеза силанолсодержащих полимеров. Последние были получены в результате селективного окисления SiH-группы в соответствующих предшественниках полимеров.³²⁶

Благодаря своим окислительным свойствам диоксираны нашли широкое применение в качестве отбеливающего и дезинфицирующего реагента.^{327–333}

В заключение отметим, что образующиеся в системе $\text{MeReO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ пероксиды рения (**64** и **65**) близки по структуре к диоксиранам и проявляют поразительную схожесть с ними в реакциях окисления олефинов, нитросоединений и алканов.^{334–340}



V. Хемилюминесценция и фотохимия диоксиранов

Изучение хемилюминесценции диоксиранов началось с пионерской работы Адама и Курчи,³⁴¹ в которой впервые была высказана идея о возможности ХЛ в ходе (тогда лишь только предполагаемой) реакции изомеризации диметилдиоксирана (**1a**) в МА (см. реакцию (6)). Действительно, сумма энергии и энтальпии активации этой реакции вполне достаточны для образования сложного эфира, по крайней мере, в триплетном состоянии (рис. 5), а следовательно, возможна ХЛ.^{4,5,341} Показано, что реакция (6) должна удовлетворять и другим критериям, необходимым для генерации электронно-возбужденных состояний.³⁴¹ Таким образом, еще до получения изолированных алкилдиоксиранов,¹ Адам и Курчи³⁴¹ открыли новую интересную главу в химии диоксиранов.

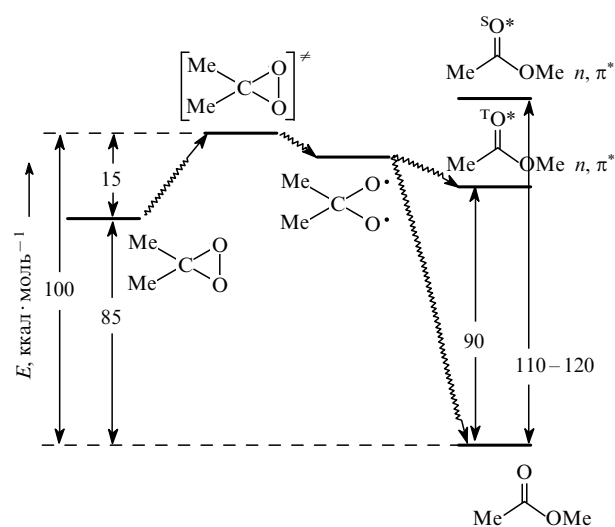
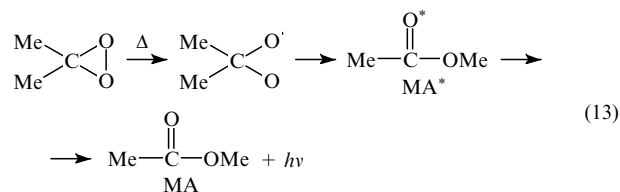


Рис. 5. Диаграмма энергетических уровней диоксирана **1a** относительно продукта его распада — метилацетата.

1. Неактивированная хемилюминесценция

Хемилюминесценция при распаде диоксирана **1a** в растворе при обычных условиях не наблюдается (несмотря на теоретические предпосылки). Это может быть обусловлено как низкой степенью излучения электронно-возбужденного МА* в триплетном состоянии, так и эффективно протекающими побочными «темновыми» реакциями распада **1a** (см. раздел III). Третья причина отсутствия свечения может быть связана с эффективными процессами тушения люминесценции, в частности, с присутствием следов O_2 (в основном состоянии O_2 представляет собой триплетный бирадикал). Молекулярный кислород не подавляет флуоресценцию (ФЛ)

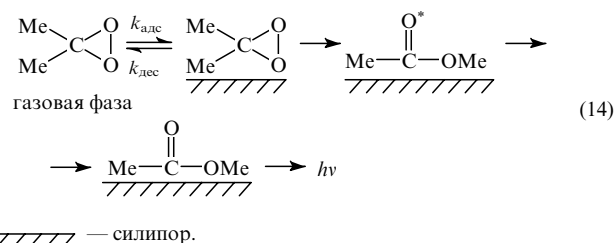
электронно-возбужденных синглетных состояний, но является эффективным тушителем триплетных состояний. Его удаление из раствора может привести к существенному увеличению вклада фосфоресценции (ФС), что было продемонстрировано, в частности, при изучении ХЛ, сопровождающей распад тетраметилдиоксетана (ТМД).³⁴² Мы использовали аналогичный прием и, как оказалось, термический (46°C) распад как недейтерированного, так и дейтерированного **1a** в очищенном от следов кислорода ацетоне действительно сопровождается ХЛ в видимой области спектра,¹³ максимум которой наблюдается в полосе с $\lambda_{\text{max}} = 390\text{ нм}$, характерной для фосфоресценции образующегося электронно-возбужденного триплетного состояния метилацетата (MA^*).¹⁴



Спад ХЛ подчиняется закону первого порядка (для недейтерированного диоксирана **1a** $k_{\text{эф}} = 8.5 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$).¹³ Квантовый выход ХЛ ($\phi_{\text{ХЛ}} = 2.2 \cdot 10^{-11}$ и $6 \cdot 10^{-11}$ Эйнштейн $\cdot \text{моль}^{-1}$ для недейтерированного и дейтерированного диоксирана соответственно) и выход возбуждения МА ($\phi^*(\text{МА}) \approx 10^{-4}\%$) относительно невелики[‡] по сравнению, например, с ϕ^* кетонов при распаде 1,2-диоксетанов^{21,22} (выход возбуждения триплетного ацетона при распаде ТМД составляет 37%). Такое низкое значение ϕ^* для MA^* , очевидно, связано с протеканием параллельной «темновой» реакции распада **1a** (в условиях высокой температуры и отсутствия O_2) по радикально-цепному механизму (см. раздел III). Однако, согласно энергетическим оценкам, последовательность реакций на схеме 7 не может привести к возбуждению МА.¹³ Следовательно, наиболее вероятным каналом ХЛ является реакция (13). По-видимому, эта реакция протекает параллельно с указанными на схеме 7, но в отсутствие O_2 ее вклад скорее всего невелик, чем и обусловлена невысокая интенсивность свечения. В «нормальных» условиях изомеризация также имеет место, однако наличие O_2 в системе практически полностью подавляет ХЛ.

Следует заметить, что реакция (13), согласно которой возбужденное состояние образуется в результате прямого акта изомеризации без фрагментации молекулы, является крайне редким процессом.

В отличие от распада диметилдиоксирана (**1a**) в растворе, его разложение при сорбции из газовой фазы на поверхность силипора сопровождается значительно более яркой ХЛ (эмиттер — MA^*):¹¹



Действительно, по сделанным оценкам,^{16,343} минимально возможные значения ХЛ-характеристик в этих условиях

[‡] В связи с отсутствием литературных данных по выходу излучения МА ($\phi_{\text{изл}}$), предполагается, что его $\phi_{\text{изл}}$ по крайней мере не больше (а в самом деле, очевидно, и меньше), чем $\phi_{\text{изл}}$ родственных соединений — кетонов, для которых $\phi_{\text{изл}} = 10^{-5}$. Таким образом, здесь и далее следует говорить о минимально возможных значениях ХЛ-характеристик.

($\phi_{\text{ХЛ}} \geq 4 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн $\cdot$ моль $^{-1}$; $\phi^*(\text{МА}) \geq 0.01\%$)[§] на два порядка превышают соответствующие величины при распаде **1a** в обескислороженных растворах ацетона.¹³ Одна из причин этого может заключаться в снижении эффективности процессов тушения на поверхности силипора. Однако, на наш взгляд, главная причина увеличения выхода ХЛ на силипоре заключается в самом механизме распада диоксирана: в то время как в растворе при отсутствии O_2 и повышенных температурах «темновой» радикально-цепной распад (см. схему 7) является доминирующим, на поверхности силипора, где радикальные процессы гораздо менее эффективны, именно хемилюминесцентная реакция изомеризации (реакция (14)) становится главным каналом расходования **1a**.

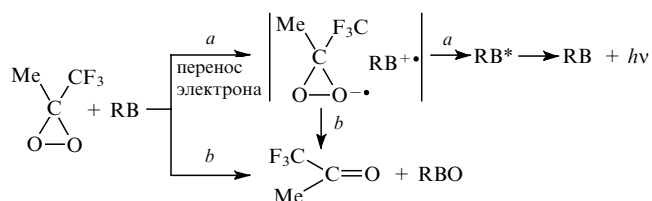
Кинетика спада ХЛ при распаде диметилдиоксирана (**1a**), адсорбированного на поверхности силипора, описывается уравнением первого порядка, однако эффективная константа скорости ($k_{\text{эф}} = 0.01 \text{ с}^{-1}$), полученная из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых затухания ХЛ, практически не зависит от температуры (в области 65–90°C).^{16, 343} Очевидно, будучи эффективной величиной, наблюдаемая константа скорости зависит не только от константы изомеризации диоксирана **1a**, но и от адсорбционного равновесия ($k_{\text{дес}}/k_{\text{адс}}$), так что увеличение константы скорости десорбции диоксирана **1a** с поверхности силипора с ростом температуры компенсирует рост константы скорости изомеризации, оставляя практически постоянным значение $k_{\text{эф}}$.

Интересно, что в кювете, не содержащей силипора, также наблюдается хемилюминесценция,¹¹ интенсивность которой крайне незначительна. В этом случае свечение может быть обусловлено как изомеризацией диоксирана **1a** в газовой фазе, так и его распадом на внутренней поверхности кюветы. Добавление силипора к раствору диоксирана **1a** в ацетоне вызывает вспышку свечения, которое характеризуется сравнительно низкой интенсивностью и малой продолжительностью.³⁴³

2. Активированная хемилюминесценция

Активация свечения с помощью полиароматических углеводородов широко применяется для изучения ХЛ, возникающей при окислении углеводородов^{344–348} или при распаде 1,2-диоксетанов.^{21, 22, 349–352} Адам, Курчи и сотр.⁶ продемонстрировали применимость приема активации свечения для регистрации ХЛ при распаде диоксиранов на примере взаимодействия диоксирана **1b** с рубреном (RB).⁶

Схема 11

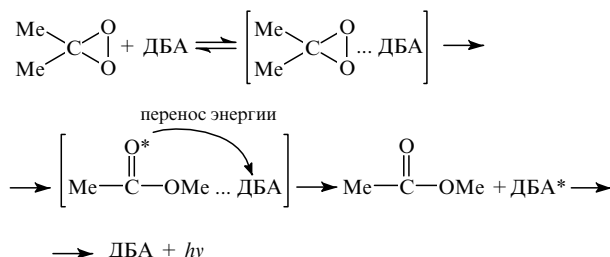


Было высказано предположение, что рубрен активирует свечение по механизму ХИЭОЛ (схема 11, путь *a*). Помимо ХИЭОЛ существует и другой канал расходования диоксирана, а именно, окисление рубрена (схема 11, путь *b*), приводящее к снижению интенсивности ХЛ.⁶ Дополнительным аргументом в пользу механизма ХИЭОЛ в хемилюминесцентных реакциях диоксиранов является обнаружение сигнала ЭПР катион-радикала **41**⁺⁺, образующегося при взаимодействии пирена с диоксираном **1b** по реакции (12).²⁷²

[§] При оценке ХЛ-характеристик делалось допущение о том, что весь диоксиран, находящийся в кювете с силипором, сорбируется на поверхность сорбента, в действительности же его доля может составлять всего лишь несколько процентов, и, следовательно, выход ХЛ и $\phi^*(\text{МА})$ могут быть на порядок выше.

Взаимодействие диоксирана **1a** с ПАУ также сопровождается ХЛ. Так, ХЛ была обнаружена при термоллизе диоксирана **1a** (35°C, Ar) в присутствии 9,10-дифенилантрацена (ДФА), 9,10-дибромантрацена (ДБА) и антрацена (А).¹⁰ Во всех случаях соответствующие активаторы были эмиттерами наблюдаемого свечения (соотношение максимальной интенсивности ХЛ уменьшается в ряду $I_{\text{А}} < I_{\text{ДФА}} < I_{\text{ДБА}}$). Механизм активации ХЛ зависит от природы активатора. Исходя из экспериментальных данных было предположено,^{10, 343} что антрацен и 9,10-дифенилантрацен, которые окисляются в процессе реакции, активируют свечение по механизму ХИЭОЛ, а 9,10-дибромантрацен — по механизму переноса энергии с МА* на активатор (схема 12).

Схема 12



В присутствии ДБА кинетика спада ХЛ следует первому порядку, однако наблюдаемая константа скорости зависит от концентрации активатора, что говорит о катализе 9,10-дибромантраценом распада диоксирана.^{123, 343} Однако антрацен и ДФА оказывают более сложное воздействие на кинетику процесса, нежели ДБА: на кривой затухания свечения имеются два участка — «быстрый» и «медленный» (рис. 6).^{123, 343} Можно предположить, что распаду диоксирана **1a** отвечает только «быстрый» участок кривой (участок 1), в то время как за свечение на втором участке (участок 2) ответственно промежуточное лабильное соединение (возможно, пероксидного типа), образующееся в процессе окисления активаторов диоксираном. Действительно, после того, как кинетика ХЛ достигла участка 2 (рис. 6), из реакционной кюветы был полностью выпарен ацетон. Однако повторное добавление новой порции ацетона восстанавливало интенсивность свечения практически до прежнего уровня.^{123, 343} Можно предположить, что сходная кинетика ХЛ в случае использования антрацена вызвана аналогичными причинами.

Помимо ПАУ в качестве активаторов ХЛ диоксиранов могут быть использованы и люминесцирующие соединения металлов. Так, взаимодействие $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$ с диметилдиоксираном (**1a**) в растворе сопровождается яркой ХЛ,¹⁵ эмиттером которой является $\text{Ru}(\text{II})^*$ (рис. 7).

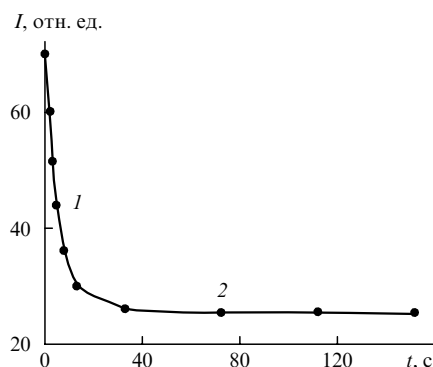


Рис. 6. Кинетическая кривая затухания свечения в присутствии ДФА. $[\text{ДФА}]_0 = 6.7 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[\text{1a}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, ацетон, 35°C.

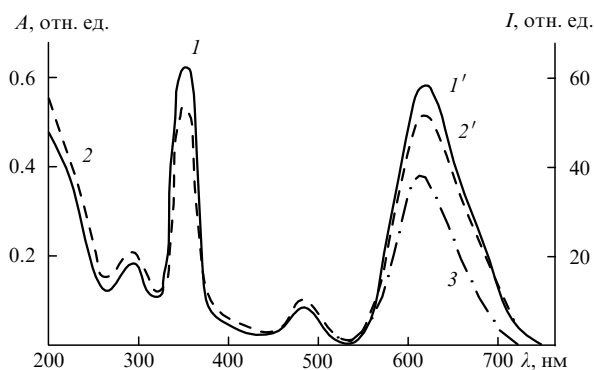
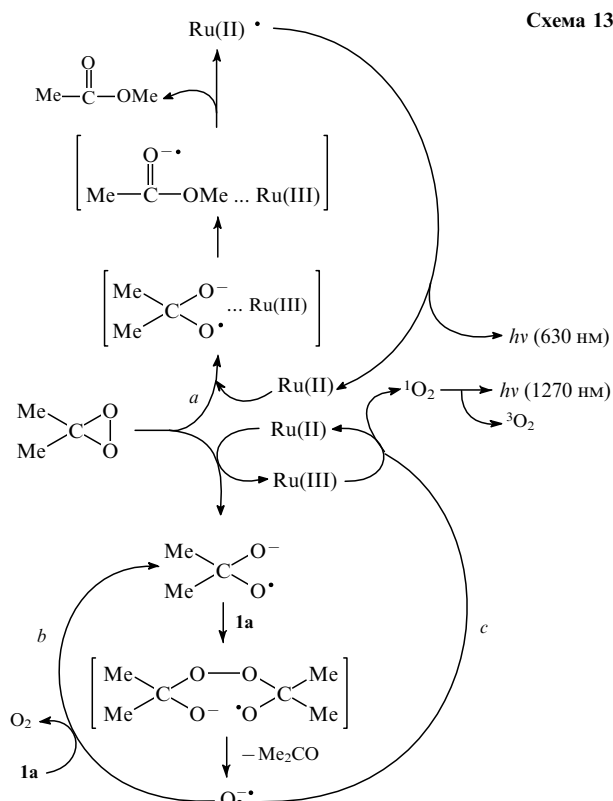


Рис. 7. Спектры поглощения (*I*, *2*) и фотолюминесценции (*I'*, *2'*) Ru(II) ($[Ru(II)] = 5 \cdot 10^{-6}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, CH₃CN, 25°C): *I*, *I'* — до взаимодействия с диоксираном **1a**; *2*, *2'* — после взаимодействия с **1a** ($[1a] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$); *3* — спектр хемилюминесценции ($[Ru(II)] = 1.25 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $[1a] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$).

Затухание ХЛ происходит по закону первого порядка, а наблюдаемая константа скорости первого порядка затухания ХЛ ($k_{ХЛ}$) пропорциональна концентрации Ru(II): $k_{ХЛ} = k_1 + k_2[Ru(II)]$. Определенные из температурной зависимости бимолекулярной константы скорости реакции k_2 активационные параметры имеют следующие значения: $E_a = 9.6 \pm 1.6$ ккал $\cdot$ моль $^{-1}$, $\lg A = 9.1 \pm 1.0$. Видно, что реакция Ru(II) с диоксираном **1a** протекает со значительно меньшей энергией активации (на ~ 13 – 14 ккал $\cdot$ моль $^{-1}$), чем некатализируемый распад,^{8,118} поскольку комплекс рутения существенно катализирует разложение диоксирана. При концентрации $[Ru(II)] = 1.25 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ скорость каталитического распада диоксирана **1a** при 40°C выше скорости некатализируемого распада в 170 раз (!).¹⁵

Можно предположить, что активация свечения Ru(II)* и по крайней мере один из путей катализируемого комплексом рутения распада диоксирана (схема 13) происходят по меха-



низму ХИЭОЛ, как это было установлено для реакции Ru(II) с 1,2-диоксетанами.^{353–357}

Как свидетельствует сопоставление спектров фотолюминесценции и поглощения Ru(II) до и после завершения реакции (см. рис. 7), в результате взаимодействия комплекса Ru(II) с диоксираном происходит окисление комплекса; это, однако, не оказывает влияния на кинетику ХЛ и не искажает результаты, поскольку заметные изменения в спектрах наблюдаются лишь при $4 \cdot 10^3$ -кратном избытке диоксирана **1a**, в то время как основные кинетические измерения проводились при меньших соотношениях **1a** и Ru(II).¹⁵

Определенный из зависимости светосуммы от концентрации **1a** (рис. 8) по уравнению $S = \varphi^*(Ru) \varphi_{ФЛ} k_2 [Ru(II)]_0 [1a]_0 / (k_1 + k_2 [Ru(II)]_0)$, квантовый выход ХЛ равен $\varphi_{ХЛ} = (9.5 \pm 3) \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн $\cdot$ моль $^{-1}$, а выход возбуждения Ru(II) (с учетом того, что выход излучения рутения $\varphi_{ФЛ} = 0.0095$) составляет $\varphi^*(Ru) = 0.01 \pm 0.005$.¹⁵ Полученные ХЛ-характеристики свидетельствуют о том, что система диоксиран **1a**–комплекс рутения является достаточно яркой хемилюминесцентной системой. В то же время величина $\varphi^*(Ru)$ в реакции Ru(II) с 1,2-диоксетанами имеет значительно большее значение (0.2).³⁵⁷ Одно из возможных объяснений «заниженного» выхода возбуждения рутения в ХИЭОЛ-реакции Ru(II) с диоксираном **1a** может заключаться в существовании параллельного канала расходования диоксирана, не приводящего к образованию возбужденного Ru(II). Ниже будет показано, что такой канал действительно имеет место.

Каталитическая активность Ru(II) значительно возрастает при возбуждении комплекса,¹⁵ что находится в хорошем соответствии с теорией переноса электрона. Действительно, известно, что величина k_2 зависит от потенциала окисления активатора (E_{Ox}) и потенциала восстановления пероксида (E_{Red}) по уравнению¹⁹

$$k_2 = A \exp \left[- \frac{E_{Ox} - E_{Red} - e^2 / \epsilon R_0}{RT} \right], \quad (15)$$

где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, R_0 — расстояние между ионами в переходном состоянии. Поскольку окислительный потенциал Ru(II)* уменьшается на величину энергии возбуждения,³⁵⁸ т.е.

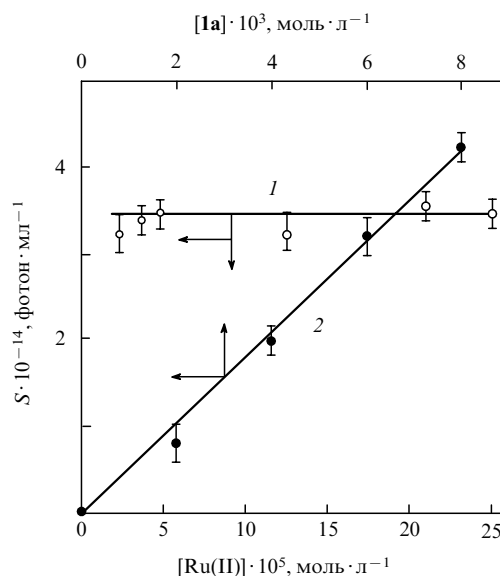


Рис. 8. Зависимость светосуммы хемилюминесценции в реакции диоксирана **1a** с Ru(II) от концентрации Ru(II) (прямая 1) ($[1a] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) и диоксирана **1a** (прямая 2) ($[Ru(II)] = 1.25 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$).

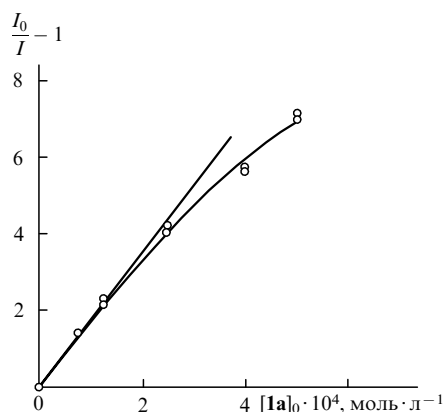
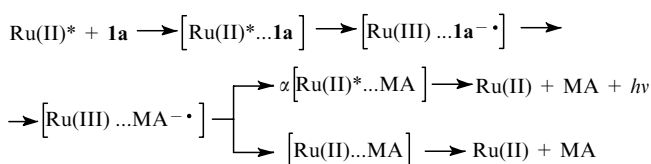


Рис. 9. Кинетика тушения фотолюминесценции Ru(II) диоксираном **1a** в координатах уравнения Штерна–Фольмера. $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$, $[\text{Ru(II)}] = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, 16°C .

$E_{\text{Ru(II)}^*/\text{Ru(III)}} = E_{\text{Ru(II)/Ru(III)}} - E^* = 1.29 - 2.12 = -0.83 \text{ В}$, то, согласно уравнению (15), можно ожидать увеличения k_2 на несколько порядков. В самом деле, величина константы тушения Штерна (K), полученная из линейного участка кинетики тушения Ru(II)* диоксираном по уравнению Штерна–Фольмера

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K[Q], \quad (16)$$

(φ_0 и τ_0 — квантовый выход и время затухания люминесценции в отсутствие тушителя Q , $[Q]$ — концентрация тушителя), оказалась равной $K = k_Q \tau_0 = 1800 \pm 200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (k_Q — константа скорости взаимодействия Ru(II)* и **1a**). Отсюда следует, что каталитическая активность Ru(II) при возбуждении возрастает более чем в $8 \cdot 10^7$ раз.¹⁵ Как можно видеть из рис. 9, при $[\text{1a}] > 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается отрицательное отклонение от линейной зависимости Штерна–Фольмера, что, по-видимому, связано с кажущимся уменьшением эффективности тушения вследствие регенерации возбужденного комплекса Ru(II):



α — коэффициент регенерации возбуждения.

Расчет коэффициента регенерации возбуждения дает значение $\alpha = 0.30 \pm 0.01$, что намного выше, чем $\varphi^*(\text{Ru(II)})$ в реакции **1a** с невозбужденным рутением. Отсюда можно сделать вывод, что при возбуждении Ru(II) доля канала катализированной реакции изомеризации **1a**, протекающей по механизму обратимого переноса электрона (см. схему 13, путь *a*), существенно возрастает.¹⁵

Как отмечалось выше, относительно невысокая величина $\varphi^*(\text{Ru(II)})$ в реакции Ru(II) с диоксираном **1a** (по сравнению с 1,2-диоксетанами) может быть связана с существованием параллельного канала расходования **1a**, не приводящего к возбуждению Ru(II). Такой путь действительно существует, однако не является «темновым»! Напротив, он сопровождается очень яркой ХЛ, но в инфракрасной области спектра (1270 нм), что говорит об образовании в системе синглетного кислорода.^{17, 343} Выход $^1\text{O}_2$ в расчете на распавшийся диоксиран **1a** составил 0.03% в системе $\text{Me}_2\text{CO}-\text{CD}_3\text{CN}$ (1:2). Примечательно, что кинетика спада ИК-ХЛ, в отличие от свечения Ru(II)* в видимой области спектра, имеет достаточно сложный характер (рис. 10).^{17, 343} Таким образом, в

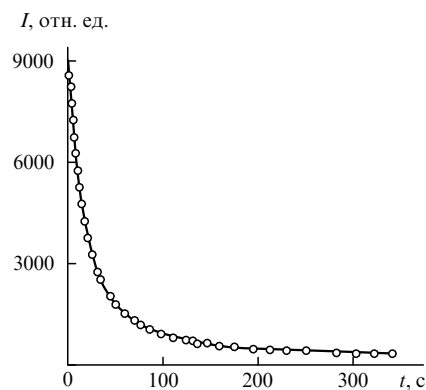


Рис. 10. Типичная кинетическая кривая затухания хемилюминесценции $^1\text{O}_2$ (ИК-область) в реакции Ru(II) с диоксираном **1a** (25°C , Ag , $[\text{1a}]_0 = 5.25 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{Ru(II)}]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, растворитель — $\text{Me}_2\text{CO}-\text{CD}_3\text{CN}$ (1:2)).

системе Ru(II)–**1a** существуют два эмиттера свечения:^{15, 17, 343} в видимой области — Ru(II)*, а в ИК-области — $^1\text{O}_2$. Одним из возможных путей образования $^1\text{O}_2$ является взаимодействие Ru(II) с диоксираном **1a** по электронно-цепному механизму (схема 13, пути *b* и *c*). Путь *b* аналогичен пути, реализующемуся в системе $\text{I}^- - \text{1b}$ (система Адама–Курчи³²¹) (см. схему 10) с той только разницей, что донором электрона здесь служит Ru(II). Однако в отличие от системы $\text{I}^- - \text{1b}$,³²¹ в системе Ru(II)–**1a** рутений из окисленной трехвалентной формы способен восстанавливаться в первоначальную двухвалентную (схема 13, путь *c*), что, по-видимому, и приводит к синглетному кислороду (известно, что взаимодействие Ru(III) с супероксид-ионом сопровождается генерацией $^1\text{O}_2$).³⁵⁹

Таким образом, в реакции Ru(II) с диоксираном **1a** последний, очевидно, расходуется по двум параллельным каналам: через механизм ХИЭОЛ, приводящий к возбуждению Ru(II) (схема 13, путь *a*) и через электронно-цепное разложение диоксирана **1a**, приводящее к синглетному кислороду (схема 13, пути *b* и *c*). Можно предположить, что взаимодействие других переходных металлов с диоксиранами также может приводить к образованию синглетного кислорода.[¶]

Описанная выше реакция термического распада **1a** при адсорбции из газовой фазы на поверхности силипора может быть существенно усилена нанесением на поверхность силипора активаторов ХЛ (ДБА, ДФА, Ru(II)).^{16, 343} Так, в присутствии Ru(II) и ДФА (концентрации Ru(II) и ДФА равны $1 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$) максимальная интенсивность свечения при 75°C увеличивается в 100 и 10 раз соответственно. Эмиттерами свечения, которое, по-видимому, активируется по тому же механизму, что и в растворе, являются соответствующие активаторы.^{16, 343} Выход ХЛ ($0.03 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн $\cdot \text{моль}^{-1}$)^{16, 343} при распаде **1a** в присутствии Ru(II), нанесенного на поверхность силипора, оказался примерно на три порядка меньше, чем выход ХЛ при реакции **1a** и Ru(II) в растворе.¹⁵ Поскольку перенос электрона контролируется диффузией, то такое различие объясняется уменьшением скорости диффузии реагентов при переходе из гомогенной системы (раствор) к гетерогенным условиям (силипор–газовая фаза).

¶ Это в сильной степени должно зависеть от энергетики реакции. Так, нам не удалось зарегистрировать ХЛ синглетного кислорода при взаимодействии диоксирана **1a** с Ce(III),^{17, 343} вероятно, вследствие слишком большого окислительно-восстановительного потенциала пары Ce(III)/Ce(IV) (1.4 В),³⁵⁸ что делает невозможным перенос электрона от Ce(III) к диоксирану.

Интересно, что в системе **1a**–Ru(II)–силипор не наблюдается ХЛ синглетного кислорода.¹⁶ По-видимому, диффузионные ограничения препятствуют развитию процессов по пути *b* (или *c*) (см. схему 13).

3. Прочие хемилюминесцентные реакции с участием диоксиранов и диоксирановых интермедиатов

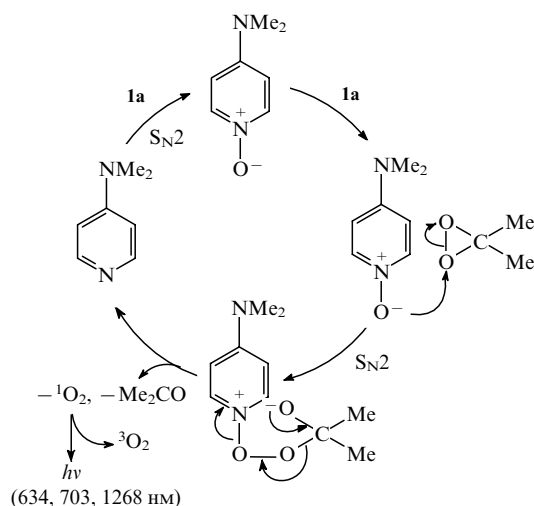
Хотя примеры образования синглетного кислорода в реакциях распада диоксиранов пока немногочисленны, представляется важным выделить этот факт, так как описываемые ниже реакции будут, вероятно, далеко не последними примерами, когда один крайне высокоэффективный окислитель (диоксиран) как бы «рождает» другой, а именно ¹O₂, играющий очень важную роль как в химии, так и в биологии.^{360–362}

Уже сам синтез диоксиранов сопровождается образованием ¹O₂.³⁶³ Известно,³⁶⁴ что некатализируемый распад кислоты Каро приводит к ¹O₂. Катализируемый кетонами распад кислоты Каро также сопровождается выделением кислорода (см. схему 2). Ранее предполагалось,⁴ что это синглетный кислород; позже данное предположение было подтверждено экспериментально Ланге и Бауэрсом,³⁶³ которые наблюдали ХЛ синглетного кислорода при λ = 1270 нм в ходе разложения кислоты Каро различными кетонами (ацетоном, бутан-2-оном, фторацетоном, циклогексаном и др.). Помимо детального изучения кинетики реакции был измерен выход ¹O₂ (в случае ацетона) на молекулу HSO₅[–], который оказался равным 0.5, а это означает, что весь выделившийся кислород является синглетным.³⁶³

Первое сообщение о выделении ¹O₂ в реакциях изолированного диоксирана было сделано Адамом и сотр.²⁸⁶ Ранее Марри³ отметил, что некоторые *N*-оксиды вызывают разложение **1a** с выделением кислорода, который может находиться в синглетном состоянии. Несколько позже группой Мессегера²⁶³ был установлен каталитический эффект *N*-оксидов на распад диоксиранов. Адам и сотр.²⁸⁶ наблюдали тот же феномен при окислении 4-диметиламинопиридина диоксираном **1a**: образующийся 4-диметиламинопиридин-*N*-оксид вызывал быстрое разложение **1a** (схема 14). Реакция сопровождалась выделением ¹O₂ (при 37°C выход ¹O₂ на общее число молекул O₂ составил 5%), что было доказано методом ХЛ, регистрируемой в ИК- и видимой области спектра. Свечение в видимой области является, возможно, результатом образования димоля ¹O₂ (634 и 703 нм).²⁸⁶

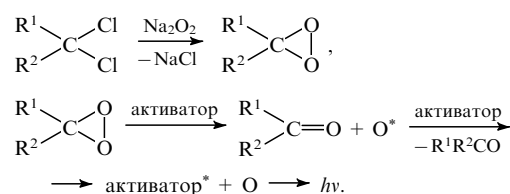
Наконец, третий пример выделения ¹O₂ в реакциях диоксиранов, а именно каталитическое разложение **1a** комплексом Ru(bipy)₃Cl₂ (см.¹⁷) был подробно рассмотрен нами выше.

Схема 14

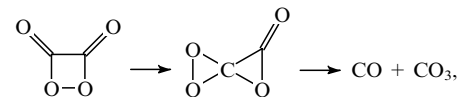


Проводя косвенную аналогию с 1,2-диоксетанами, интересно отметить, что пока известен лишь один пример образования ¹O₂ в реакциях распада 1,2-диоксетанов,³⁶⁵ а именно, при разложении 3-гидрокси-метил-3,4,4-триметил-1,2-диоксетана. Возбуждение O₂ происходит вследствие «тривиального» механизма передачи энергии с триплетно-возбужденного карбонильного фрагмента (продукта распада диоксетана) на кислород.

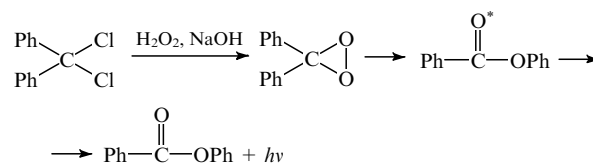
До сих пор нами рассматривались случаи ХЛ изолированных диоксиранов. Однако в литературе имеется ряд сообщений, где диоксираны рассматриваются как возможные интермедиаты в различных хемилюминесцентных химических и биохимических системах.^{12,97–101} В 1990-х годах Стейнфат^{97–100} опубликовал серию работ, в которых сообщалось о взаимодействии ряда органических *gem*-дихлоридов с пероксидом и гидропероксидом натрия в присутствии ароматических сенсibilizаторов. Эти реакции сопровождались достаточно яркой хемилюминесценцией. Так, выход активированной ХЛ в реакции Na₂O₂ с 3,3-дихлорфталидом⁹⁷ составил 10^{–3} Эйнштейн·моль^{–1} (!). Стейнфатом были изучены также активированные ХЛ-реакции 1,8-C₁₀H₆(COCl)₂ с Na₂O₂¹⁰⁰ и Cl₂CO с NaOON.⁹⁸ Предложена следующая схема для объяснения наблюдаемой ХЛ:



Диоксиран был также предложен в качестве интермедиата для объяснения ХЛ пероксиоксалата.⁹⁹



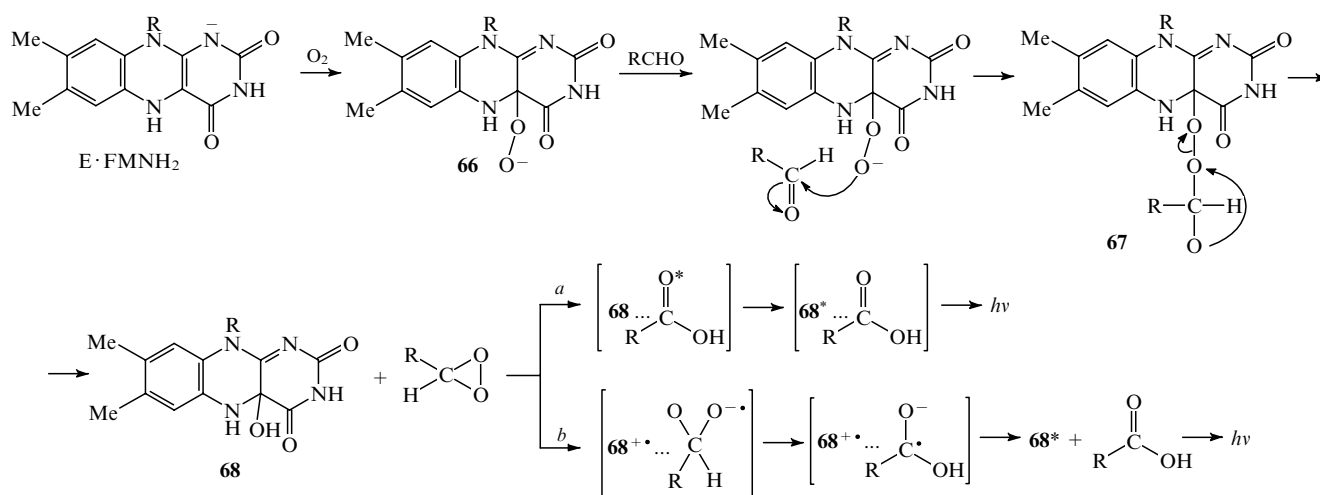
Позже¹² мы наблюдали несенсибилизированную ХЛ в системе Ph₂CCl₂–H₂O₂–NaOH, похожей на системы Стейнфата. Максимум интенсивности свечения был сосредоточен в области 400–450 нм, что указывало на возможность образования триплетного фенилбензоата — продукта изомеризации дифенилдиоксирана.¹²



Важно отметить, что ХЛ дифенилдиоксирана (при условии, что он в самом деле образуется в этой системе) наблюдается даже в отсутствие активаторов свечения. При добавлении Ru(II) интенсивность свечения увеличивается на несколько порядков, а ее максимальная интенсивность прямо пропорциональна концентрации комплекса. По-видимому, в этом случае, так же как при изомеризации диметилдиоксирана **1a**, имеет место механизм ХИЭОЛ.¹²

Диоксирановый интермедиат привлекался и для объяснения механизма биоломинесценции бактерий.¹⁰¹ Механизм возбуждения в этих реакциях до сих пор нельзя считать окончательно установленным. Известно, что брутто-про-

Схема 15



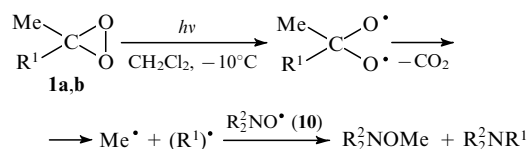
цесс катализируется ферментом — люциферазой (E) — и заключается в окислении восстановленной формы флавиномононуклеотида (FMNH₂) кислородом с участием длинноцепочечного альдегида. В работе¹⁰¹ предложен механизм генерации свечения (схема 15), согласно которому реакция O₂ с комплексом E·FMNH₂ приводит к образованию C(4a)-пероксидгидрофлавина (66), который в последующей реакции с альдегидом дает тетраэдрический интермедиат 67. Эти стадии находятся в хорошем соответствии с уже известными механизмами. Предполагается,¹⁰¹ что следующим шагом является образование диоксиранового интермедиата и C(4a)-гидроксифлавина (68). Далее для генерации ХЛ возможны два пути:¹⁰¹

— распад диоксирана с образованием возбужденной карбоновой кислоты, с последующей передачей энергии на гидроксифлавин 68, который и является эмиттером ХЛ; в этом случае имеет место активация свечения по механизму переноса энергии (схема 15, путь a);

— механизм ХИЭОЛ, где в качестве флуорофора и донора электрона выступает гидроксифлавин 68 (схема 15, путь b).

4. Фотохимия диоксиранов

Как и многие пероксиды, диоксираны чувствительны к действию светового облучения, что частично было проиллюстрировано в разделе III на примере диоксирана 1b (см. схемы 3 и 4).¹¹⁴ Похожее поведение демонстрирует и диоксиран 1a. Так, квантовый выход фотораспада диоксирана 1a при 23°C оказался значительно большим единицы ($\phi = 13.9 \pm 0.6$, 12.9 ± 1.7 , 13.1 ± 0.7 Эйнштейн·моль⁻¹ при 340, 350, 360 нм соответственно),¹⁴ что указывает на его разложение по радикально-цепному механизму. В пользу такого механизма свидетельствует также обнаружение аддуктов алкильных радикалов при фотолизе ($\lambda = 300$ нм) диоксиранов 1a и 1b в присутствии ловушки 10 (1b полностью распадается в этих условиях в течение 30 мин).¹²⁰

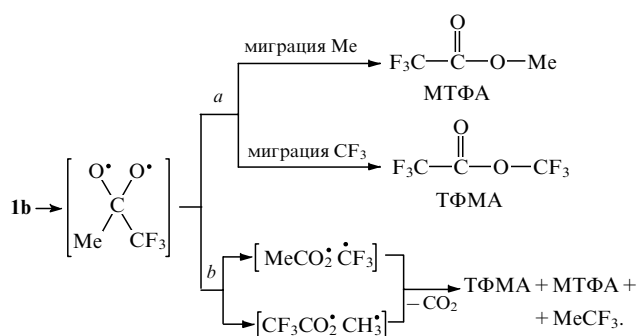


R¹ = Me (1a), CF₃ (1b).

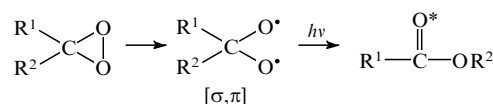
Однако в матрице при 77 К радикально-цепные процессы не играют существенной роли: основными продуктами распада диоксирана 1b ($\lambda > 300$ нм) являются 1,1,1-трифторэтан

(41%) и МТФА (51%), а также незначительные количества трифторметилацетата ТФМА (8%). Таким образом, фотолиз диоксирана 1b в матрице проходит либо по реакции изомеризации (схема 16, путь a), либо путем β-распада с последующей клеточной рекомбинацией образовавшейся радикальной пары (схема 16, путь b), либо по обоим каналам одновременно.¹¹⁴

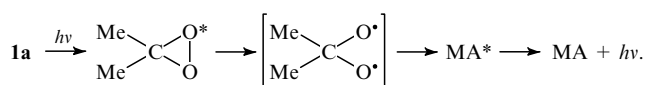
Схема 16



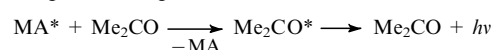
Следует отметить, что изомеризация в соответствующий сложный эфир является основным направлением низкотемпературного фотолиза целого ряда других диоксиранов, полученных в матрице.^{33, 62, 65, 67, 69, 71, 72, 75, 80, 81} В работе⁷ предполагалось, что за генерацию возбужденного продукта должна быть ответственна [σ,π]-конфигурация бирадикала диоксирана.



Действительно, при облучении диоксирана 1a (77 К) в полосе его поглощения наблюдается фосфоресценция МА (рис. 11),¹⁴ возникающая, очевидно, в результате следующего процесса:



При фотораспаде диоксирана 1a в матрице помимо триплетно-возбужденного МА* происходит образование триплетно-возбужденного ацетона, по-видимому, в результате переноса энергии с МА* на ацетон.



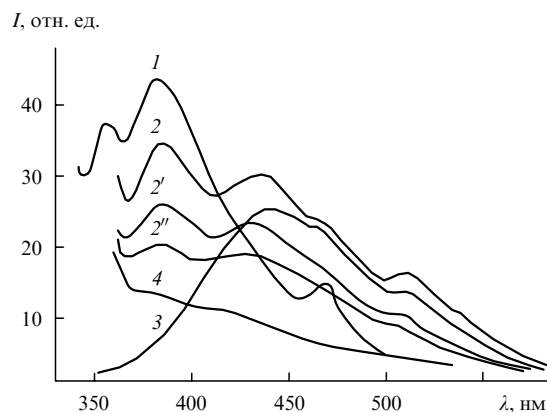
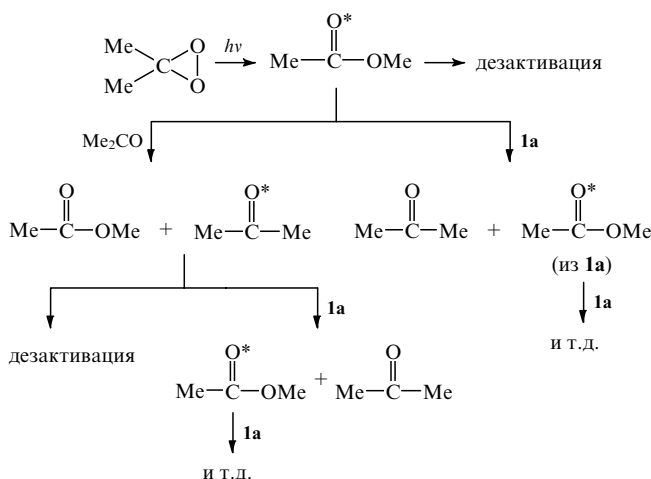


Рис. 11. Спектры фосфоресценции (77 К) метилацетата (1), диоксирана (1) (2, 2', 2'') и ацетона (3, 4).
1 — $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм, $[\text{MA}]_0 = 0.09$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, MeCN;
2, 2', 2'' — $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм, $[\text{1a}]_0 = 0.09$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, ацетон (спектры 2' и 2'' записывались с интервалом 25 мин при постоянном облучении);
3 — $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм; 4 — $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм.

Учитывая образование MA^* , а также факт миграции энергии, можно предположить существование еще одного канала расходования диоксиранов по квантово-цепному (КЦ) механизму. В 60-е годы Шилов и Веденев³⁶⁶ экспериментально обнаружили новый класс цепных газофазных реакций с участием колебательно-возбужденных состояний. Несколько позже, в 70-е годы, на примере распада 1,2-диоксетанов в растворе, было доказано протекание цепных процессов с участием частиц, уже находящихся в электронно-возбужденном состоянии.^{349, 367–369} В данном случае в реакциях продолжения цепи участвует продукт распада диоксетана — триплетно-возбужденный кетон или молекула активатора.

Поскольку при распаде диоксиранов также образуется триплетно-возбужденный продукт (например, при разложении диоксирана **1a** образуется MA^*), то можно ожидать, что в случае диоксиранов реализация КЦ-процессов в принципе вполне возможна (схема 17).

Схема 17



Конечно, раствор диоксирана **1a** в ацетоне является далеко не идеальной моделью для реализации КЦ-процессов, в первую очередь, из-за небольшой эффективности возбуждения и излучения MA^* . Кроме того, КЦ-распаду должен сильно мешать конкурентно протекающий радикально-цепной механизм. В то же время можно предположить, что другие диоксираны, в частности, с хромофор-содержащими заместителями, сложные эфиры которых должны обладать значительно большим выходом излучения, вполне могут

оказаться склонными к фото-, а возможно, и к термическому распаду по КЦ-механизму. В этом смысле весьма перспективным кажется димезитилдиоксиран (**1j**).

VI. Заключение

Диоксираны удивительным образом сочетают в себе два замечательных свойства: способность быть сильными окислителями и, вместе с тем, образовывать продукты в электронно-возбужденном состоянии. Именно эти особенности отличают их от других родственных соединений, в частности, от 1,2-диоксетанов, главным свойством которых является ХЛ, или от ряда пероксисоединений, нашедших применение в качестве окислителей в органическом синтезе.

Высокая окислительная эффективность диоксиранов в сочетании с селективностью и мягкими условиями проведения реакций позволили осуществить огромное число окислительных превращений, которые было бы невозможно провести, используя другие реагенты. Кроме того, доступность исходных материалов и легкость получения диоксиранов позволяют применять последние практически в любой химической лаборатории.

Исследование ХЛ диоксиранов привело к выявлению уникального пути образования возбужденного состояния. Действительно, перегруппировка диоксиранов в соответствующий сложный эфир, инициируемая термически или фотохимически, представляет собой редчайший пример, когда возбужденное состояние образуется в результате прямого акта изомеризации, без фрагментации молекулы (распад 1,2-диоксетанов протекает через фрагментацию молекулы с образованием нескольких продуктов, один из которых находится в возбужденном состоянии). Такой путь реакции наблюдался ранее лишь при изомеризации бензола Дьюара в возбужденный бензол Кекуле.³⁷⁰

Можно предположить, что именно в этих направлениях будет развиваться химия диоксиранов в будущем. Несомненно будет продолжено исследование окислительных способностей диоксиранов, а также физико-химических закономерностей этих реакций. До сих пор не решен вопрос о механизме распада диоксиранов в отсутствие окисляемых партнеров. Предстоит еще выяснить, какова роль реакции изомеризации в ряду других каналов распада диоксиранов, которые существенно зависят не только от внешних условий, но и от строения самих диоксиранов.

Несмотря на очевидные трудности, поиск путей и условий синтеза новых диоксиранов различного строения не перестает быть актуальным. Можно не сомневаться, что в случае удачи (первые успешные шаги в этом направлении уже делаются^{59, 80–83, 117}) мы получим значительно более широкие возможности для исследования свойств этого нового класса пероксидов. Это касается как окислительных превращений (в частности, с перспективой синтеза хиральных диоксиранов для достижения прохирального окисления), так и хемилюминесценции. Так, распад диоксирана с хромофорсодержащими заместителями, например, уже синтезированного димезитилдиоксирана (**1j**),^{80, 81} может сопровождаться ХЛ, сравнимой с ХЛ диоксетанов. Наличие таких диоксиранов, в том числе некоторых бисдиоксиранов, помогло бы исследованию путей миграции энергии в матрице, растворе и на поверхности сорбента, а также изучению квантово-цепных и энергетически-сопряженных реакций.^{21, 371} Однако мы уверены, что исследование ХЛ диоксиранов **1a** и **1b** также даст не менее впечатляющие результаты. Помимо ХЛ самих диоксиранов следует ожидать свечения в ходе их окислительных реакций с различными органическими, а также и металлоорганическими субстратами, окисление которых другими окислительными реагентами (XeF_2 , XeO_3 , O_2 и т.д.) позволяет наблюдать яркую ХЛ.^{372–374} Это же в равной степени справедливо и для неорганических соединений. Как мы знаем, в последние

десятилетия открыт целый ряд ярких ХЛ-реакций, сопровождающих окисление низковалентных форм урана (например, соединениями ксенона XeF_2 , XeO_3).^{375–386} Можно ожидать высоких выходов возбуждения в этих системах, если включить в число окислителей диоксираны.

Много интересного можно ожидать от сочетания химии диоксиранов и 1,2-диоксетанов с химией комплексных соединений *f*- и *d*-элементов.^{387–401} Система диоксиран – комплекс лантаноида может оказаться второй, после аналогичной диоксетановой системы, где реализуется новый класс цепных процессов: квантово-цепные реакции с энергетическим разветвлением.^{399–401}

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 99-03-32140а) за финансовую поддержку. Мы также признательны профессорам Р.Курчи (университет Бари, Италия) и В.Адаму (Вюрцбургский университет, Германия) за помощь в преодолении трудностей, возникших у нас в последние годы в связи с непоступлением иностранной литературы, а также за плодотворное обсуждение ряда аспектов химии пероксидных соединений.

Литература

1. R.W.Murray, R.Jeyaraman. *J. Org. Chem.*, **50**, 2847 (1985)
2. R.W.Murray. *Mol. Struct. Energ.*, **6**, 311 (1988)
3. R.W.Murray. *Chem. Rev.*, **89**, 1187 (1989)
4. W.Adam, R.Curci, J.O.Edwards. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 205 (1989)
5. R.Curci. In *Advances in Oxygenated Processes. Vol. 2*. (Ed. A.L. Baumstark). JAI Press, Greenwich, 1990. P. 1
6. W.Adam, L.P.Hadjiarapoglou, R.Curci, R.Mello. In *Organic Peroxides. Ch. 4*. (Ed. W.Ando). Wiley, New York, 1992. P. 195
7. W.Adam, L.Hadjiarapoglou. *Top. Curr. Chem.*, **164**, 45 (1993)
8. R.Curci, A.Dinoi, M.F.Rubino. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 811 (1995)
9. E.L.Clenan. *Trends Org. Chem.*, **5**, 231 (1995)
10. Д.В.Казаков, Н.Н.Кабалянова, А.И.Волошин, В.В.Шерешовец, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2286 (1995)
11. Д.В.Казаков, А.И.Волошин, Н.Н.Кабалянова, В.В.Шерешовец, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2582 (1996)
12. А.М.Назаров, А.И.Волошин, Г.А.Ямилова, В.Д.Комиссаров, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2593 (1996)
13. Д.В.Казаков, А.И.Волошин, Н.Н.Кабалянова, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 477 (1997)
14. Д.В.Казаков, А.И.Волошин, Н.Н.Кабалянова, В.В.Шерешовец, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 938 (1997)
15. Д.В.Казаков, А.И.Волошин, Н.Н.Кабалянова, В.В.Шерешовец, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1138 (1997)
16. D.V.Kazakov, A.I.Voloshin, N.N.Kabal'nova, V.V.Shereshovets, V.P.Kazakov. *Mendeleev Commun.*, 49 (1998)
17. D.V.Kazakov, A.I.Voloshin, V.V.Shereshovets, V.N.Yakovlev, V.P.Kazakov. *Mendeleev Commun.*, 169 (1998)
18. W.Adam. In *The Chemistry of Functional Groups: Peroxides*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1983. P. 829
19. G.B.Schuster, S.P.Schmidt. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **18**, 187 (1982)
20. Р.Ф.Васильев. В кн. *Биохемилюминесценция*. (Под ред. А.И.Журавлева). Наука, Москва, 1983. С. 31
21. Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов*. Наука, Москва, 1990
22. C.R.Saha-Möller, W.Adam. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. Vol. 1B*. (Ed. A.Padwa). Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 1041
23. R.Criegee, G.Wenner. *Liebigs Ann. Chem.*, **564**, 9 (1949)
24. T.Sugawara, H.Iwamura, H.Hayashi, A.Sekiguchi, W.Ando, M.T.H.Liu. *Chem. Lett.*, 1261 (1983)
25. T.A.Hinrichs, V.Ramachandran, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1282 (1979)
26. R.W.Murray, R.Banavali. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2327 (1983)
27. S.Kumar, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1040 (1984)
28. W.Sander. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 344 (1990)
29. W.Sander, A.Kirschfeld, W.Kappert, S.Muthusamy, M.Kisilewsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6508 (1996)
30. R.L.Kuczkowski. In *Ozone and Carbonyl Oxides. Vol. 2*. (Ed. A.Padwa). Wiley, New York, 1984. P. 197
31. J.C.Scaiano, W.G.McGimpsey, H.L.Casal. *J. Org. Chem.*, **54**, 1612 (1989)
32. W.Sander, G.Bucher, S.Wierlacher. *Chem. Rev.*, **93**, 1583 (1993)
33. W.Sander, A.Kirschfeld. In *Advances in Strain in Organic Chemistry. Vol. 4*. JAI Press, London, 1995. P. 1
34. A.Bravo, F.Fontana, G.Fronza, A.Mele, F.Minisci. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1573 (1995)
35. F.Minisci, L.Zhao, F.Fontana, A.Bravo. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1697 (1995)
36. Д.В.Казаков, Н.Н.Кабалянова, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 694 (1997)
37. R.Curci, A.Dinoi, C.Fusco, M.A.Lillo. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 249 (1996)
38. C.Fusco, M.Fiorentino, A.Dinoi, R.Curci, R.A.Krause, D.Kuck. *J. Org. Chem.*, **61**, 8681 (1996)
39. W.Adam, R.Curci, L.D'Accolti, A.Dinoi, C.Fusco, F.Gasparrini, R.Kluge, R.Paredes, M.Schulz, A.K.Smerz, L.Angela Veloza, S.Weinkoetz, R.Winde. *Chem. Eur. J.*, **3**, 105 (1997)
40. R.Jeyaraman, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2462 (1984)
41. F.J.Lovas, R.D.Suenram. *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 453 (1977)
42. R.D.Suenram, F.J.Lovas. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5117 (1978)
43. R.I.Martinez, R.E.Huie, J.T.Herron. *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 457 (1977)
44. S.A.Kafaki, R.I.Martinez, J.T.Herron. *Mol. Struct. Energ.*, **6**, 283 (1988)
45. R.W.Murray, R.Jeyaraman. In *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Tenth International Symposium on a Decade of Progress*. (Eds M.W.Cooke, A.J.Dennis). Battelle Press, Columbus, OH, 1985. P. 595
46. R.W.Murray, M.K.Pillay, M.J.Snelson. In *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Measurements, Means, and Metabolism*. (Eds M.Cooke, K.Loening, J.Merritt). Battelle Press, Columbus, OH, 1991. P. 615
47. R.W.Murray, W.Kong. *Polycyclic Aromat. Compd.*, **5**, 139 (1994)
48. A.V.Baeyer, V.Villiger. *Berichte*, **32**, 3625 (1899)
49. C.D.Harries. *Liebigs Ann. Chem.*, **374**, 288 (1910)
50. Пат. 3632606 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 99638 (1972)
51. R.E.Keay, G.A.Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6876 (1975)
52. R.E.Keay, G.A.Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6578 (1976)
53. W.A.Pryor, C.K.Govindan, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7563 (1982)
54. T.A.Walter, J.J.Bufalini, B.W.Gay Jr. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 382 (1977)
55. R.H.Eastman, R.M.Silverstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1493 (1953)
56. H.E.Smith, R.H.Eastman. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4274 (1961)
57. H.E.O'Neal, C.Blumstein. *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 397 (1973)
58. S.Vaccani, H.Kuhne, A.Bauder, H.H.Gunthard. *Chem. Phys. Lett.*, **50**, 187 (1977)
59. K.R.Kopecky, Y.Xie, J.Molina. *Canad. J. Chem.*, **71**, 272 (1993)
60. A.Sekiguchi, W.Ando. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 575 (1979)
61. P.S.Bailey. *Ozonation in Organic Chemistry. Vol. 1*. Academic Press, New York, 1978
62. O.L.Chapman, T.C.Hess. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1842 (1984)
63. G.A.Bell, I.R.Dunkin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1213 (1983)
64. I.R.Dunkin, G.A.Bell. *Tetrahedron*, **41**, 339 (1985)
65. I.R.Dunkin, C.J.Shields. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 154 (1986)
66. G.A.Bell, I.R.Dunkin, C.J.Shields. *Spectrochim. Acta, Part A*, **41**, 1221 (1985)
67. G.A.Ganzer, R.S.Sheridan, M.T.H.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1517 (1986)
68. W.Sander. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 255 (1986)
69. W.Sander. *J. Org. Chem.*, **54**, 333 (1989)
70. W.Sander. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 988 (1985)
71. W.Sander. *J. Org. Chem.*, **53**, 121 (1988)
72. W.Sander. *J. Org. Chem.*, **53**, 2091 (1988)
73. S.Murata, H.Tomioka, T.Kawase, M.Oda. *J. Org. Chem.*, **55**, 4502 (1990)
74. H.Tomioka, K.Komatsu, M.Shimizu. *J. Org. Chem.*, **57**, 6216 (1992)
75. G.Bucher, W.Sander. *Chem. Ber.*, **125**, 1851 (1992)
76. W.Sander. *Spectrochim. Acta, Part A*, **43**, 637 (1987)
77. S.Wierlacher, W.Sander, M.T.H.Liu. *J. Org. Chem.*, **57**, 1051 (1992)
78. J.R.Sodeau, L.J.Whyte. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3725 (1991)

79. S.Wierlacher, W.Sander, C.Marquardt, E.Kraka, D.Cremer. *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 319 (1994)
80. A.Kirschfeld, S.Muthusamy, W.Sander. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2212 (1994)
81. W.Sander, K.Schroeder, S.Muthusamy, A.Kirschfeld, W.Kappert, R.Boese, E.Kraka, C.Sosa, D.Cremer. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7265 (1997)
82. A.Russo, D.D.DesMarteau. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 905 (1993)
83. H.Burger, P.Weinrath, G.A.Arguello, B.Julicher, H.Willner, D.D.DesMarteau, A.Russo. *J. Mol. Spectrosc.*, **168**, 607 (1994)
84. W.Ando, H.Miyazaki, S.Kohmoto. *Tetrahedron Lett.*, 1317 (1979)
85. W.Ando, Y.Kabi, H.Miyazaki. *Photochem. Photobiol.*, **31**, 191 (1980)
86. A.Sekiguchi, Y.Kabe, W.Ando. *J. Org. Chem.*, **47**, 2900 (1982)
87. T.Teizuka, M.Iwaki. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3109 (1983)
88. T.Teizuka, M.Iwaki. *Heterocycles*, **22**, 725 (1984)
89. T.Teizuka, M.Iwaki. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2507 (1984)
90. T.Teizuka, M.Iwaki, Y.Haga. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 325 (1984)
91. W.Ando, R.Sato, H.Sonobe, T.Akasaka. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 853 (1984)
92. W.Ando, S.Kohmoto, K.Nishizawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 894 (1978)
93. W.Ando, S.Kohmoto, H.Miyazaki, K.Nishizawa, H.Tsumaki. *Photochem. Photobiol.*, **30**, 81 (1979)
94. M.Rahman, M.L.McKee, P.B.Shevlin, R.Szyrbicka. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4002 (1988)
95. W.Adam, A.Rodriguez. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 404 (1980)
96. W.Adam, A.Rodriguez. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3509 (1981)
97. M.Steinfaß. *J. Chem. Res. (S)*, 111 (1984)
98. M.Steinfaß. *J. Chem. Res. (S)*, 211 (1984)
99. M.Steinfaß. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **94**, 85 (1985)
100. M.Steinfaß. *J. Chem. Res. (S)*, 140 (1985)
101. F.M.Raushel, T.O.Baldwin. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **164**, 1137 (1989)
102. R.E.Montgomery. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7820 (1974)
103. J.O.Edwards, R.H.Pater, R.Curci, F.Di Furia. *Photochem. Photobiol.*, **30**, 63 (1979)
104. R.Curci, M.Fiorentino, L.Troisi, J.O.Edwards, R.H.Pater. *J. Org. Chem.*, **45**, 4758 (1980)
105. A.R.Gallopo, J.O.Edwards. *J. Org. Chem.*, **46**, 1684 (1981)
106. G.Cicala, R.Curci, M.Fiorentino, O.Laricchiuta. *J. Org. Chem.*, **47**, 2670 (1982)
107. R.Curci, M.Fiorentino, M.R.Serio. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 155 (1984)
108. L.Cassidei, M.Fiorentino, R.Mello, O.Sciaciovelli, R.Curci. *J. Org. Chem.*, **52**, 699 (1987)
109. W.Adam, Y.-Y.Chan, D.Cremer, J.Gauss, D.Scheutzw, M.Schindler. *J. Org. Chem.*, **52**, 2800 (1987)
110. W.Adam, J.Bialas, L.Hadjirapoglou. *Chem. Ber.*, **124**, 2377 (1991)
111. R.Mello, M.Fiorentino, O.Sciaciovelli, R.Curci. *J. Org. Chem.*, **53**, 3890 (1988)
112. M.Singh, R.W.Murray. *J. Org. Chem.*, **57**, 4263 (1992)
113. H.K.Chenault, S.J.Danishefsky. *J. Org. Chem.*, **54**, 4249 (1989)
114. W.Adam, R.Curci, M.E.Gonzalez-Nunez, R.Mello. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7654 (1991)
115. M.Ferrer, M.Gibert, F.Sanchez-Baeza, A.Messeguer. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3585 (1996)
116. M.Gibert, M.Ferrer, F.Sanchez-Baeza, A.Messeguer. *Tetrahedron*, **53**, 8643 (1997)
117. R.W.Murray, M.Singh, R.Jeyaraman. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1346 (1992)
118. L.A.Hull, L.Budhai. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5039 (1993)
119. A.L.Baumstark, M.Beeson, P.C.Vasquez. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5567 (1989)
120. W.Adam, S.E.Bottle, R.Mello. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 771 (1991)
121. R.Mello, M.Fiorentino, C.Fusco, R.Curci. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6749 (1989)
122. M.Ferrer, F.Sanchez-Baeza, J.Casas, A.Messeguer. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2981 (1994)
123. Д.В.Казаков. Дис. канд. хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1997
124. A.Dinoi, R.Curci, P.Carloni, E.Damiani, P.Stipa, L.Greci. *Eur. J. Org. Chem.*, 871 (1998)
125. Н.Н.Кабальнова, Д.В.Казаков, Н.М.Шишлов, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1552 (1996)
126. В.Е.Зубарев. *Метод спиновых ловушек*. МГУ, Москва, 1984
127. E.Niki, S.Yokoi, J.Tsuchiya, Y.Kamiya. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1498 (1983)
128. P.Neta, R.E.Hull, A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 413 (1990)
129. B.Plesnicar, F.Kovač, M.Schara. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 214 (1988)
130. W.A.Pryor, D.G.Prior, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2883 (1983)
131. В.Б.Коган, В.М.Фридман, В.В.Кафаров. *Справочник по растворимости. Т. 1. Кн. 1*. Изд-во АН СССР, Москва, 1961
132. S.A.Grabovski, D.V.Kazakov, N.N.Kabal'nova, S.L.Khursan, V.V.Shereshovets. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **62**, 179 (1997)
133. N.J.Turro, P.Lechtken. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 266 (1973)
134. T.Wilson, M.E.Landis, A.L.Baumstark, P.D.Bartlett. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4766 (1973)
135. W.H.Richardson, F.C.Montgomery, P.Slusser, M.B.Yelvington. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2819 (1975)
136. E.Kraka, Z.Konkoli, D.Cremer, J.Fowler, H.F.Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10595 (1996)
137. B.A.Arndtsen, R.G.Bergan, T.A.Mobley, T.H.Peterson. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 154 (1995)
138. A.Tenaglia, E.Terranova, B.Waegell. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5271 (1989)
139. H.-J.Schneider, W.Müller. *J. Org. Chem.*, **50**, 4609 (1985)
140. H.Mimoun, L.Saussine, E.Daire, M.Postel, J.Fischer, R.Weisse. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3101 (1983)
141. P.S.Bailey. *Ozonization in Organic Chemistry. Vol. 2*. Academic Press, New York, 1982
142. B.S.Jaynes, C.L.Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4704 (1995)
143. B.Meunier. *Chem. Rev.*, **92**, 1411 (1992)
144. А.Я.Сычев, В.Г.Исак. *Успехи химии*, **64**, 1183 (1995)
145. R.W.Murray, R.Jeyaraman, L.Mohan. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2470 (1986)
146. W.Adam, G.Asensio, R.Curci, M.E.González-Núñez, R.Mello. *J. Org. Chem.*, **57**, 953 (1992)
147. R.W.Murray, H.Gu. *J. Org. Chem.*, **60**, 5673 (1995)
148. D.Kuck, A.Schuster. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **46**, 1223 (1991)
149. G.Asensio, R.Mello, M.E.Gonzalez-Nunez, G.Castellano, J.Corrall. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 217 (1996)
150. K.Pramod, P.E.Eaton, R.Gilardi, J.L.Flippen-Anderson. *J. Org. Chem.*, **55**, 6105 (1990)
151. R.Mello, L.Cassidei, M.Fiorentino, C.Fusco, R.Curci. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3067 (1990)
152. D.S.Teager, R.K.Murray Jr. *J. Org. Chem.*, **58**, 5548 (1993)
153. D.Kuck, A.Schuster, C.Fusco, M.Fiorentino, R.Curci. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2375 (1994)
154. P.Bovicelli, A.Gambacorta, P.Lupattelli. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7411 (1992)
155. J.T.Dixon, C.W.Holzappel, F.R.van Heerden. *Synth. Commun.*, **23**, 135 (1993)
156. P.Bovicelli, P.Lupattelli, E.Mincione, T.Prencipe, R.Curci. *J. Org. Chem.*, **57**, 2182 (1992)
157. C.Cerrè, A.F.Hofmann, C.D.Schteingart, W.Jia, D.Maltby. *Tetrahedron*, **53**, 435 (1997)
158. P.Bovicelli, P.Lupattelli, E.Mincione, T.Prencipe, R.Curci. *J. Org. Chem.*, **57**, 5052 (1992)
159. W.Adam, F.Prechtl. *Chem. Ber.*, **124**, 2369 (1991)
160. W.Adam, A.K.Smerz. *Tetrahedron*, **52**, 5799 (1996)
161. W.Adam, M.Shimizu. *Synthesis*, 560 (1994)
162. R.Mello, L.Cassidei, M.Fiorentino, C.Fusco, W.Hümmer, V.Jäger, R.Curci. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2205 (1991)
163. F.Kovač, A.L.Baumstark. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8751 (1994)
164. J.K.Crandall, M.Zucco, R.S.Kirsch, D.M.Coppert. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5441 (1991)
165. A.Altamura, C.Fusco, L.D'Accolti, R.Mello, T.Prencipe, R.Curci. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5445 (1991)
166. R.Curci, L.D'Accolti, A.Detomaso, C.Fusco, K.Takeuchi, Y.Ohga, P.E.Eaton, Y.C.Yip. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4559 (1993)
167. L.D'Accolti, A.Detomaso, C.Fusco, A.Rosa, R.Curci. *J. Org. Chem.*, **58**, 3600 (1993)

168. P.Bovicelli, A.Sanetti, P.Lupattelli. *Tetrahedron*, **52**, 10969 (1996)
169. R.Curci, L.D'Accolti, A.Dinoi, C.Fusco, A.Rosa. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 115 (1996)
170. W.Adam, F.Prechtl, M.J.Richter, A.K.Smerz. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 8427 (1993)
171. R.Ballini, F.Papa, P.Bovicelli. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3507 (1996)
172. M.Abou-Elzahab, W.Adam, C.R.Saha-Möller. *Liebigs Ann. Chem.*, 445 (1991)
173. G.Asensio, G.Castellano, R.Mello, M.E.Gonzalez-Nunez. *J. Org. Chem.*, **61**, 5564 (1996)
174. R.Curci, L.D'Accolti, M.Fiorentino, C.Fusco, W.Adam, M.E.González-Núñez, R.Mello. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4225 (1992)
175. P.Bovicelli, A.Sanetti, R.Bernini, P.Lupattelli. *Tetrahedron*, **53**, 9755 (1997)
176. E.V.Dehmlow, N.Heiligenstaedt. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5363 (1996)
177. P.E.Sonnet, M.E.Lankin, G.P.McNeill. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 199 (1995)
178. R.Saladino, C.Crestini, R.Bernini, E.Mincione, R.Ciafrino. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2665 (1995)
179. T.M.Hellman, G.A.Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1530 (1974)
180. R.W.Murray, D.Gu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 451 (1994)
181. J.T.Groves, T.E.Nemo, R.S.Myers. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1032 (1979)
182. J.T.Groves, T.E.Nemo. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6243 (1983)
183. R.D.Bach, J.L.Andres, M.-D.Su, J.J.W.McDougall. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5768 (1993)
184. F.Minisci, L.Zhao, F.Fontana, A.Bravo. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1895 (1995)
185. A.Bravo, F.Fontana, G.Fronza, F.Minisci, A.Serri. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6945 (1995)
186. A.Bravo, H.-R.Bjorsvik, F.Fontana, F.Minisci, A.Serri. *J. Org. Chem.*, **61**, 9409 (1996)
187. Д.В.Казаков, Н.Н.Кабальнова, А.И.Волошин, В.В.Шерешовец, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1395 (1995)
188. D.V.Kazakov, N.N.Kabalnova, S.L.Khursan, S.A.Grabovsky, V.V.Shereshovets. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60**, 131 (1997)
189. Д.В.Казаков, Д.Р.Хуснулина, Н.Н.Кабальнова, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1785 (1997)
190. Д.Р.Хуснулина, Д.В.Казаков, Н.Н.Кабальнова, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Кинетика и катализ*, **39**, 8 (1998)
191. В.А.Беляков, Р.Ф.Васильев, Г.Ф.Федорова. *Докл. АН СССР*, **239**, 344 (1978)
192. G.Asensio, R.Mello, M.E.Gonzalez-Nunez, C.Boix, J.Royo. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2373 (1997)
193. A.Hofland, H.Steinberg, T.J.de Boer. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **104**, 350 (1985)
194. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, X.Wang. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1295 (1991)
195. A.L.Baumstark, P.C.Vasquez. *J. Org. Chem.*, **53**, 3437 (1988)
196. A.L.Baumstark, C.J.McCloskey. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3311 (1987)
197. W.Adam, J.Halas, Z.Jambor, A.Levai, C.Nemes, T.Patonay, G.Toth. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 395 (1996)
198. R.W.Murray, D.L.Shiang. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 349 (1990)
199. W.Adam, L.Hadjiarapoglou. *Chem. Ber.*, **123**, 2077 (1990)
200. M.Kurihara, S.Ito, N.Tsutsumi, N.Miyata. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1577 (1994)
201. C.W.Jones, J.P.Sankey, W.R.Sanderson, M.C.Rocca, S.L.Wilson. *J. Chem. Res. (S)*, 114 (1994)
202. D.Yang, M.-K.Wong, Y.-C.Yip. *J. Org. Chem.*, **60**, 3887 (1995)
203. R.Curci, L.D'Accolti, M.Fiorentino, A.Rosa. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5831 (1995)
204. D.Yang, X.-C.Wang, M.-K.Wong, Y.-C.Yip, M.-W.Tang. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11311 (1996)
205. D.S.Brown, B.A.Marple, P.Smith, L.Walton. *Tetrahedron*, **51**, 3587 (1995)
206. M.Schulz, S.Liebsch, R.Kluge, W.Adam. *J. Org. Chem.*, **62**, 188 (1997)
207. A.Armstrong, P.A.Clarke, A.Wood. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 849 (1996)
208. R.W.Murray, M.Singh. *Org. Synth.*, **74**, 91 (1997)
209. R.M.Coates, Z.Ho, L.Zhu. *J. Org. Chem.*, **61**, 1184 (1996)
210. R.W.Murray, M.Singh, N.P.Rath. *J. Org. Chem.*, **61**, 7660 (1996)
211. G.Person, M.Keller, H.Prinzbach. *Liebigs Ann. Chem.*, 507 (1996)
212. J.K.Crandall, D.J.Batal. *J. Org. Chem.*, **53**, 1340 (1988)
213. J.K.Crandall, D.J.Batal. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4791 (1988)
214. J.K.Crandall, D.J.Batal, D.P.Sebesta, F.Lin. *J. Org. Chem.*, **56**, 1153 (1991)
215. J.K.Crandall, E.Rambo. *J. Org. Chem.*, **55**, 5929 (1990)
216. J.K.Crandall, D.J.Batal, F.Lin, T.Reix, G.S.Nadol, R.A.Ng. *Tetrahedron*, **48**, 1427 (1992)
217. W.Adam, A.Lévai, J.-Y.Mérou, C.Nemes, T.Patonay. *Synthesis*, 268 (1997)
218. W.Adam, L.P.Hadjiarapoglou, A.Meffert. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6697 (1991)
219. W.Adam, F.Prechtl, M.J.Richter, A.K.Smerz. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4991 (1995)
220. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, B.Nestler. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 331 (1990)
221. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, A.Smerz. *Chem. Ber.*, **124**, 227 (1991)
222. C.Baylon, I.Hanna. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6475 (1995)
223. G.M.Rubottom, M.A.Vasquez, D.R.Pelegrina. *Tetrahedron Lett.*, **15**, 4319 (1974)
224. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, V.Jäger, J.Klicic, B.Seidel, X.Wang. *Chem. Ber.*, **124**, 2361 (1991)
225. L.Troisi, L.Cassidei, L.Lopez, R.Mello, R.Curci. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 257 (1989)
226. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, J.Klicic. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6517 (1990)
227. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, V.Jaeger, B.Seidel. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4223 (1989)
228. W.Adam, R.M.Schuhmann. *J. Organomet. Chem.*, **487**, 273 (1995)
229. G.Asensio, R.Mello, C.Boix-Bernardini, M.E.Gonzalez-Nunez, G.Castellano. *J. Org. Chem.*, **60**, 3692 (1995)
230. W.Adam, D.Reinhardt, H.-U.Reissing, K.Paulini. *Tetrahedron*, **51**, 12257 (1995)
231. W.Adam, J.Jeko, A.Levai, C.Nemes, T.Patonay, P.Sebok. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3669 (1995)
232. W.Adam, J.Jeko, A.Levai, Z.Majer, C.Nemes, T.Patonay, L.Parkanyi, P.Sebok. *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, 2437 (1996)
233. R.Saladino, R.Bernini, E.Mincione, P.Tagliatesta, T.Boschi. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2647 (1996)
234. R.Saladino, P.Lupattelli, E.Mincione. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6313 (1993)
235. P.E.Sonnet, T.A.Foglia. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **73**, 461 (1996)
236. M.Sauter, W.Adam. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 289 (1995)
237. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, T.Mosandl, C.R.Saha-Möller, D.Wild. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8005 (1991)
238. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, T.Mosandl, C.R.Saha-Möller, D.Wild. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 200 (1991)
239. W.Adam, J.Bialas, L.Hadjiarapoglou, M.Sauter. *Chem. Ber.*, **125**, 231 (1992)
240. W.Adam, K.Peters, M.Sauter. *Synthesis*, 111 (1994)
241. W.Adam, M.Sauter. *Tetrahedron*, **50**, 11441 (1994)
242. W.Adam, M.Sauter. *Tetrahedron*, **50**, 8393 (1994)
243. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, K.Peters, M.Sauter. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8603 (1993)
244. S.Oishi, S.D.Nelson. *J. Org. Chem.*, **57**, 2744 (1992)
245. F.Nan, X.Chen, Z.Xiong, T.Li, Y.Li. *Synth. Commun.*, **24**, 2319 (1994)
246. J.Ashby, B.M.Elliot. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Vol. 1*. (Ed. O.Methcohn). Pergamon Press, Oxford, 1984. P. 135
247. M.R.Boyd. *Nature (London)*, **269**, 713 (1971)
248. A.G.Gonzalez, N.L.Alvarenga, A.Estevez-Braun, A.G.Ravelo, R.Estevez-Reyes. *Tetrahedron*, **52**, 10667 (1996)
249. W.Adam, J.Bialas, L.Hadjiarapoglou, T.Patonay. *Synthesis*, 49 (1992)
250. W.Adam, J.Jeko, A.Levai, C.Nemes, T.Patonay. *Liebigs Ann. Chem.*, 1547 (1995)
251. T.Patonay, A.Levai, C.Nemes, T.Timar, G.Toth, W.Adam. *J. Org. Chem.*, **61**, 5375 (1996)
252. W.Adam, D.Golsch, L.Hadjiarapoglou, T.Patonay. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1041 (1991)
253. W.Adam, D.Golsch, L.Hadjiarapoglou, T.Patonay. *J. Org. Chem.*, **56**, 7292 (1991)
254. C.Nemes, A.Levai, T.Patonay, G.Toth, S.Boros, J.Halas, W.Adam, D.Golsch. *J. Org. Chem.*, **59**, 900 (1994)
255. W.Adam, L.Hadjiarapoglou, A.Levai. *Synthesis*, 436 (1992)
256. B.A.Marple, J.P.Muxworthy, K.H.Baggaley. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 533 (1991)
257. P.Bovicelli, P.Lupattelli, E.Mincione. *J. Org. Chem.*, **59**, 4304 (1994)

258. S.W.Baertschi, K.D.Raney, M.P.Stone, T.M.Harris. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7929 (1988)
259. R.Curci, A.Detomaso, T.Prencipe, G.B.Carpenter. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8112 (1994)
260. R.Curci, A.Detomaso, M.E.Lattanzio, G.B.Carpenter. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11089 (1996)
261. A.Messeguer, F.Sanchez-Baeza, J.Casas, B.D.Hammonck. *Tetrahedron*, **47**, 1291 (1991)
262. A.-M.Lluch, F.Sanchez-Baeza, A.Messeguer, C.Fusco, R.Curci. *Tetrahedron*, **49**, 6299 (1993)
263. M.Ferrer, F.Sanchez-Baeza, A.Messeguer, A.Diez, M.Rubiralta. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 293 (1995)
264. R.W.Murray, D.Gu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2203 (1993)
265. A.L.Baumstark, D.B.Harden. *J. Org. Chem.*, **58**, 7615 (1993)
266. R.W.Murray, M.Singh, B.L.Williams, H.M.Moncrieff. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2437 (1995)
267. R.W.Murray, M.Singh, B.L.Williams, H.M.Moncrieff. *J. Org. Chem.*, **61**, 1830 (1996)
268. W.Adam, A.K.Smerz. *J. Org. Chem.*, **61**, 3506 (1996)
269. R.W.Murray, D.L.Shiang, M.Singh. *J. Org. Chem.*, **56**, 3677 (1991)
270. Y.Angelis, X.Zhang, M.Orfanopoulos. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5991 (1996)
271. R.G.Harvey. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 218 (1981)
272. R.Mello, F.Ciminale, M.Fiorentino, C.Fusco, T.Prencipe, R.Curci. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6097 (1990)
273. S.K.Agarwal, D.R.Boyd, W.B.Jennings, R.M.McGuckin, G.A.O'Kane. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 123 (1989)
274. R.W.Murray, R.Jeyaraman, L.Mohan. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2335 (1986)
275. R.W.Murray, S.N.Rajadhyaksha, L.Mohan. *J. Org. Chem.*, **54**, 5783 (1989)
276. P.E.Eaton, G.E.Wicks. *J. Org. Chem.*, **53**, 5353 (1988)
277. R.W.Murray, M.Singh, N.Rath. *Tetrahedron: Asymmetry*, **7**, 1611 (1996)
278. M.D.Wittman, R.L.Halcomb, S.J.Danishefsky. *J. Org. Chem.*, **55**, 1981 (1990)
279. J.K.Crandall, T.Reix. *J. Org. Chem.*, **57**, 6759 (1992)
280. G.A.Olah, Q.Liao, C.-S.Lee, G.K.Surya Prakash. *Synlett*, 427 (1993)
281. R.W.Murray, M.Singh. *Synth. Commun.*, **19**, 3509 (1989)
282. R.W.Murray, M.Singh. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4677 (1988)
283. R.W.Murray, M.Singh. *Magn. Res. Chem.*, **29**, 962 (1991)
284. R.W.Murray, M.Singh. *J. Org. Chem.*, **55**, 2954 (1990)
285. M.E.Brik. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5519 (1995)
286. W.Adam, K.Briviba, F.Duschek, D.Golsch, W.Kiefer, H.Sies. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1831 (1995)
287. W.Adam, C.van Barneveld, D.Golsch. *Tetrahedron*, **52**, 2377 (1996)
288. A.Altamura, R.Curci, J.O.Edwards. *J. Org. Chem.*, **58**, 7289 (1993)
289. P.Camps, D.Munoz-Torrero, V.Munoz-Torrero. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1917 (1995)
290. W.Adam, L.Hadjiarapoglou. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 469 (1992)
291. W.Adam, D.Golsch, L.Hadjiarapoglou, A.Levai, C.Nemes, T.Patonay. *Tetrahedron*, **50**, 13113 (1994)
292. D.Curi, V.L.Pardini, H.Viertler, A.L.Baumstark, D.B.Harden. *Heteroat. Chem.*, **5**, 555 (1994)
293. C.Baldoli, P.Del Buttero, E.Licandro, S.Maiorana, A.Papagni. *Synlett*, 666 (1995)
294. E.L.Clennan, K.L.Stensaas. *J. Org. Chem.*, **61**, 7911 (1996)
295. S.Colonna, N.Gaggero. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6233 (1989)
296. R.W.Murray, R.Jeyaraman, M.K.Pillay. *J. Org. Chem.*, **52**, 746 (1987)
297. W.Adam, W.Haas, B.B.Lohray. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6202 (1991)
298. W.Adam, D.Golsch. *Chem. Ber.*, **127**, 1111 (1994)
299. N.Gaggero, L.D'Accolti, S.Colonna, R.Curci. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5559 (1997)
300. G.Asensio, R.Mello, M.E.Gonzalez-Nunez. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2299 (1996)
301. A.Messeguer. *Acros Org. Acta*, **1**, 71 (1995)
302. W.Adam, R.M.Schuhmann. *Liebigs. Ann. Chem.*, 635 (1996)
303. W.Adam, R.M.Schuhmann. *J. Org. Chem.*, **61**, 874 (1996)
304. W.Adam, J.Putterlik, R.M.Schuhmann, J.Sundermeyer. *Organometallics*, **15**, 4586 (1996)
305. W.Adam, U.Azzena, F.Prechtl, K.Hindahl, W.Malisch. *Chem. Ber.*, **125**, 1409 (1992)
306. W.Malisch, M.Neumayer, O.Fey, W.Adam, R.Schuhmann. *Chem. Ber.*, **128**, 1257 (1995)
307. E.Chelain, R.Goumont, L.Hamon, A.Parlier, M.Rudler, H.Rudler, J.-C.Daran, J.Vaissermann. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8088 (1992)
308. S.Sun, J.O.Edwards, D.A.Sweigart, L.D'Accolti, R.Curci. *Organometallics*, **14**, 1545 (1995)
309. W.Malisch, K.Hindahl, K.Gruen, W.Adam, F.Prechtl, W.S.Sheldrick. *J. Organomet. Chem.*, **509**, 209 (1996)
310. W.A.Schenk, J.Frisch, W.Adam, F.Prechtl. *Inorg. Chem.*, **31**, 3329 (1992)
311. W.A.Schenk, J.Frisch, W.Adam, F.Prechtl. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1609 (1994)
312. W.A.Schenk, J.Frisch, M.Duerr, N.Burzlaff, D.Stalke, R.Fleischer, W.Adam, F.Prechtl, A.K.Smerz. *Inorg. Chem.*, **36**, 2372 (1997)
313. P.W.N.Christian, R.Gil, K.Muniz-Fernandez, S.E.Thomas, A.T.Wierzchleyski. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1569 (1994)
314. A.M.Lluch, F.Sanchez-Baeza, F.Camps, A.Messeguer. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5629 (1991)
315. A.M.Lluch, L.Jordi, F.Sanchez-Baeza, S.Ricart, F.Camps, A.Messeguer, J.M.Moreto. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3021 (1992)
316. J.Barluenga, R.-M.Canteli, J.Florez, S.Garcia-Granda, A.Gutierrez-Rodriguez. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6949 (1994)
317. A.M.Lluch, M.Gibert, F.Sanchez-Baeza, A.Messeguer. *Tetrahedron*, **52**, 3973 (1996)
318. A.M.Lluch, L.Jordi, F.Sanchez-Baeza, S.Ricart, F.Camps, J.M.Moreto, A.Messeguer. *An. Quim.*, **90**, 407 (1994)
319. W.Adam, M.Muller, F.Prechtl. *J. Org. Chem.*, **59**, 2358 (1994)
320. W.Adam, F.Prechtl. *Chem. Ber.*, **127**, 667 (1994)
321. W.Adam, G.Asensio, R.Curci, M.E.Gonzalez-Nunez, R.Mello. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8345 (1992)
322. R.W.Murray, M.K.Pillay, R.Jeyaraman. *J. Org. Chem.*, **53**, 3007 (1988)
323. R.W.Murray, M.K.Pillay. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 15 (1988)
324. M.Cantos, M.Merchan, F.Tomas-Vert, B.O.Roos. *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 181 (1994)
325. V.Y.Elemes, S.K.Silverman, C.Sheu, M.Kao, C.S.Foote, M.M.Alvarez, R.L.Whetten. *Angew. Chem.*, **104**, 364 (1992)
326. E.M.Pearch, T.K.Kwei, S.Lu. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **75**, 178 (1996)
327. WO PCT 9112369; *Chem. Abstr.*, 210522 (1990)
328. T.J.McDonough, A.Marquis, A.J.Ragauskas. In *International Pulp Bleaching Conference. (Abstracts of Reports)*. Vancouver, 1994. P. 47
329. D.Santiago, A.Rodriguez, J.Szwec, A.L.Baumstark, A.J.Ragauskas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 400 (1995)
330. K.Hunt, C.L.Lee. *J. Pulp Pap. Sci.*, **21**, J263 (1995)
331. K.G.McGrouther, R.W.Allison. *Appita J.*, **48**, 445 (1995)
332. A.J.Ragauskas. *Adv. Oxygen. Proc.*, **4**, 177 (1995)
333. Y.Sun, D.S.Argyropoulos. *Holzforchung*, **50**, 175 (1996)
334. W.A.Herrmann, R.W.Fischer, D.W.Marz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1638 (1991)
335. S.Yamazaki, J.H.Espenson, P.Huston. *Inorg. Chem.*, **32**, 4683 (1993)
336. W.A.Herrmann, R.W.Fischer, W.Scherer, M.U.Rauch. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1157 (1993)
337. W.Adam, W.A.Herrmann, J.Lin, C.R.Saha-Möller, R.W.Fischer, J.D.G.Correia. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2475 (1994)
338. A.M.Al-Ajlouni, J.H.Espenson. *J. Org. Chem.*, **61**, 3969 (1996)
339. R.W.Murray, K.Iyanar, J.Chen, J.T.Wearing. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 6415 (1995)
340. R.W.Murray, K.Iyanar, J.Chen, J.T.Wearing. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 805 (1996)
341. W.Adam, R.Curci. *Chim. Ind. (Milan)*, **63**, 20 (1981)
342. N.J.Turro, H.-C.Steinmetzer, A.Yekta. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6470 (1973)
343. В.П.Казаков, Д.В.Казаков, А.И.Волошин, Н.Н.Кабальнова, В.В.Шершовец. *Химия и хемилюминесценция диоксиранов*. Наука, Москва, 1999
344. В.А.Беляков, Р.Ф.Васильев. В кн. *Молекулярная фотоника*. Наука, Ленинград, 1970. С. 70
345. R.F.Vasil'ev. *Nature (London)*, **196**, 668 (1962)
346. V.A.Belyakov, R.F.Vasil'ev. *Photochem. Photobiol.*, **11**, 179 (1979)
347. R.F.Vasil'ev. *Progr. React. Kinet.*, **4**, 305 (1967)
348. В.Я.Шляпнотх, О.Н.Карпунин, Л.М.Постников, И.В.Захаров, А.А.Вичутинский, В.Ф.Цепалов. *Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов*. Наука, Москва, 1966
349. T.Wilson, A.P.Schaap. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4126 (1971)

350. H.-C.Steinmetzer, P.Lechtken, N.J.Turro. *Liebigs. Ann. Chem.*, 1984 (1973)
351. W.Adam, E.Cancio, O.Rodriguez. *Photochem. Photobiol.*, **27**, 617 (1978)
352. P.Lechtken, N.J.Turro. *Mol. Photochem.*, **6**, 95 (1974)
353. Г.А.Толстиков, Г.Л.Шарипов, А.И.Волошин, С.С.Остахов, В.П.Казаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 787 (1986)
354. Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **51**, 559 (1987)
355. С.С.Остахов, Г.Л.Шарипов, А.И.Волошин, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Докл. АН СССР*, **287**, 1165 (1986)
356. Г.Л.Шарипов, А.И.Волошин, С.С.Остахов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Химически инициированная электрообменная люминесценция при каталитической активации разложения диоксетанов дитиридным комплексом двухвалентного рутения. (Препринт)*, Ин-т химии БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1989. 22 с.
357. А.И.Волошин, Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1316 (1991)
358. G.J.Kavarnos, N.J.Turro. *Chem. Rev.*, **86**, 401 (1986)
359. S.S.Miller, K.Zahir, A.Haim. *Inorg. Chem.*, **24**, 3978 (1985)
360. C.S.Foote. *Acc. Chem. Res.*, **1**, 104 (1968)
361. K.Gollnick. In *Singlet Oxygen Reactions with Organic Compounds and Polymers*. (Eds B.Ranby, J.F.Rabek). Wiley, New York, 1978. P. 111
362. B.M.Monroe. In *Singlet Oxygen. Vol. 1*. (Ed. A.A.Frimer). CRC Press, Boca Raton, FL, 1985
363. A.Lange, H.-D.Brauer. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 805 (1996)
364. D.F.Evans, M.W.Upton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1151 (1985)
365. K.Briviba, C.R.Saha-Möller, W.Adam, H.Sies. *Biochem. Mol. Biol. Int.*, **38**, 647 (1996)
366. В.И.Веденеев, А.Е.Шилов. *Физическая химия. Современные проблемы*. Химия, Москва, 1985
367. P.Lechtken, A.Yekta, N.J.Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3028 (1973)
368. N.J.Turro, N.E.Schore, H.-C.Steinmetzer, A.Yekta. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1938 (1974)
369. N.J.Turro, P.Lechtken, N.E.Schore, G.Schuster, H.-C.Steinmetzer, A.Yekta. *Acc. Chem. Res.*, **7**, 97 (1974)
370. N.J.Turro, G.B.Schuster, J.Pouliquen, R.Petit, C.Mauldin. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6799 (1974)
371. А.И.Волошин, Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Докл. АН СССР*, **297**, 368 (1987)
372. Р.Г.Булгаков, Г.Я.Майстренко, В.Н.Яковлев, С.П.Кулешов, Г.А.Толстиков, В.П.Казаков. *Докл. АН СССР*, **282**, 1385 (1985)
373. R.G.Bulgakov, V.P.Kazakov, G.A.Tolstikov. *J. Organomet. Chem.*, **387**, 11 (1990)
374. Р.Г.Булгаков, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Хемилюминесценция металлоорганических соединений*. Наука, Москва, 1989
375. В.П.Казаков. *Хемилюминесценция уранила, лантаноидов и d-элементов*. Наука, Москва, 1980
376. В.П.Казаков. *Журн. физ. химии*, **39**, 2936 (1965)
377. В.П.Казаков, Ю.К.Гусев, Г.С.Паршин, Л.А.Хамидуллина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2634 (1977)
378. В.П.Казаков, Р.Г.Булгаков. *Радиохимия*, **20**, 102 (1978)
379. В.П.Казаков, Г.С.Паршин, Ю.К.Гусев, С.В.Лотник, С.В.Земсков. *Докл. АН СССР*, **239**, 1397 (1978)
380. В.П.Казаков, Г.С.Паршин, Р.Г.Булгаков, Л.А.Хамидуллина, Д.Д.Афоничев. *Радиохимия*, **21**, 199 (1979)
381. Ю.К.Гусев, В.П.Казаков, Л.А.Хамидуллина, С.В.Лотник, С.В.Земсков. В кн. *Химия урана*. Наука, Москва, 1981. С. 264
382. А.В.Мамыкин, Г.С.Паршин, В.П.Казаков. *Журн. физ. химии*, **58**, 464 (1984)
383. А.Д.Караваев, В.П.Казаков. *Радиохимия*, **27**, 570 (1985)
384. В.П.Казаков, Д.Д.Афоничев, Л.А.Хамидуллина, С.П.Кулешов. *Радиохимия*, **29**, 165 (1987)
385. С.В.Лотник, В.М.Калинина, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Докл. АН СССР*, **296**, 918 (1987)
386. V.A.Antipin, G.S.Parshin, V.P.Kazakov, S.N.Zagidullin. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**, 103 (1985)
387. А.И.Волошин, Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1056 (1992)
388. Н.Ш.Аблеева, А.И.Волошин, Е.В.Васильева, Г.Л.Шарипов, Л.М.Халилов, В.П.Казаков. *Кинетика и катализ*, **34**, 811 (1993)
389. Г.Л.Шарипов, С.С.Остахов, Н.Ш.Аблеева, А.И.Волошин, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1824 (1993)
390. Н.Ш.Аблеева, А.И.Волошин, С.С.Остахов, А.Г.Куковинец, В.Н.Коробейникова, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1762 (1994)
391. В.П.Казаков, А.И.Волошин, В.А.Антипин, И.А.Хусаинова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1844 (1995)
392. В.А.Антипин, А.И.Волошин, С.С.Остахов, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1159 (1996)
393. В.П.Казаков, А.И.Волошин, С.С.Остахов, И.А.Хусаинова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2479 (1996)
394. В.П.Казаков, А.И.Волошин, С.С.Остахов, Н.Ш.Аблеева. *Химия высоких энергий*, **30**, 295 (1996)
395. Н.Ш.Аблеева, А.И.Волошин, С.С.Остахов, В.П.Казаков, Г.А.Толстиков. *Химическая физика*, **15**, 34 (1996)
396. В.П.Казаков, А.И.Волошин, С.С.Остахов, Н.Ш.Аблеева. *Химия высоких энергий*, **31**, 129 (1997)
397. В.П.Казаков, А.И.Волошин, С.С.Остахов, И.А.Хусаинова, Е.В.Жаринова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 724 (1997)
398. В.П.Казаков, А.И.Волошин, С.С.Остахов, И.А.Хусаинова, Е.В.Жаринова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 730 (1997)
399. В.П.Казаков, А.И.Волошин, С.С.Остахов. *Оптика и спектроскопия*, **83**, 860 (1997)
400. В.П.Казаков, А.И.Волошин, С.С.Остахов, Н.Ш.Аблеева. *Химия высоких энергий*, **30**, 456 (1996)
401. В.П.Казаков, А.И.Волошин, С.С.Остахов. *Докл. АН*, **354**, 65 (1997)

DIOXIRANES: FROM OXIDATIVE TRANSFORMATIONS TO CHEMILUMINESCENCE

V.P.Kazakov, A.I.Voloshin, D.V.Kazakov

*Institute of Organic Chemistry of Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences
71, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)235-6066*

Experimental material on chemistry of a new class of highly effective oxidation reagents, dioxiranes, has been summarised. The basic methods of generation of dioxiranes and reactions in which dioxiranes are proposed as intermediates are described. The full notion about one of the main properties of dioxiranes, i.e. the ability to oxidise rapidly and selectively under mild conditions various classes of organic compounds (alkanes, alkenes, compounds containing heteroatoms, organometallic substrates etc.) is given. Various aspects and mechanisms of these reactions are regarded. Considerable attention is focussed on the analysis of mechanisms of decomposition of dioxiranes in the absence of oxidisable substrates. One of the most attractive properties of dioxirane chemistry, chemiluminescence, is considered (the mechanisms of the generation of excited products both under thermal and catalytic decomposition and under photochemical activation are discussed).

Bibliography — 401 references.

Received 16th June 1998