

Термолиз органических пероксидов в растворе

В.Л.Антоновский, С.Л.Хурсан

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2160
Бакирский государственный университет
450054 Уфа, ул. Фрунзе, 32, факс (347)233–1671*

Обобщены результаты исследований кинетики и механизмов термолиза основных классов органических пероксидов в растворе. Проанализирована связь кинетики и механизма термолиза со строением пероксидов. Основное внимание уделено реакциям распада пероксидов, не ограничивающимся простым гомолизом O—O-связи, и факторам, определяющим аномалии механизма термолиза. Подробно рассмотрен механизм термолиза триоксидов, диоксиранов и диацилпероксидов.

Библиография — 210 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1055
II. Алкил- и аракилпероксиды	1056
III. Гидропероксиды	1057
IV. Диоксираны	1059
V. 1,2-Диоксетаны	1063
VI. Триоксиды	1064
VII. Гидротриоксиды	1066
VIII. Ацилпероксиды	1068
IX. Сульфонилпероксиды	1074
X. Пероксидные производные карбонильных соединений	1076
XI. Заключение	1078

I. Введение

Органические пероксиды — основной источник свободных радикалов в химической практике. Они широко применяются для инициирования радикальных, в том числе цепных, процессов и структурирования полимеров.^{1,2}

Термическая нестабильность пероксидов, обусловленная наличием слабой связи O—O, и сильная зависимость времени термического распада от структуры пероксида позволяют использовать их в качестве инициаторов в широком интервале температур — от ~40 до ~200°C. Окислительно-восстановительные системы типа «гидропероксид–ион металла» и «диацилпероксид–амин» обеспечивают возможность инициирования даже при 0°C.

В.Л.Антоновский. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИХФ РАН.

Область научных интересов: химическая кинетика органических реакций, физическая органическая химия, химия органических пероксидов, экологическая химия атмосферы.

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

Область научных интересов: кинетика химических реакций, химия полиоксидов, квантовая химия.

Дата поступления 4 февраля 2003 г.

В настоящем обзоре впервые обобщены данные по термолизу практически всех классов органических пероксидов в растворе. Авторы сознательно включили в обзор ряд старых работ, чтобы представить целостную и максимально полную картину обсуждаемой проблемы.

Термический распад пероксидов в растворе может осуществляться как по гомолитическому механизму с разрывом одной или двух (синхронно) связей, так и по нерадикальному механизму. Кинетика и механизм термолиза зависят от структуры пероксида и от характера его взаимодействия с растворителем. Последнее особенно существенно для гидропероксидов, легко образующих водородные связи.

Кинетика и механизмы реакций в растворах рассматривались в ряде монографий и обзоров.^{1–3} Обсуждались характер движения и столкновений реагирующих частиц в жидкой среде и влияние их прямого взаимодействия с молекулами растворителя. В результате такого взаимодействия исходные частицы и переходное состояние оказываются окруженными структурированной оболочкой из молекул растворителя, при этом происходят изменения в их электронной структуре и, как следствие, меняется их реакционная способность.

Анализу связи структуры пероксидов с механизмом их термолиза в газовой фазе посвящено небольшое число работ (см. работу⁴ и ссылки в ней), тогда как термолиз в растворе изучен для всех синтезированных органических пероксидов, что позволяет провести сопоставление особенностей их строения и выявить различия.

Следует подчеркнуть, что механизм гомолиза не всегда чувствителен к свойствам среды, поскольку при этом не происходит существенного перераспределения зарядов в молекуле исходного пероксида. Однако при наличии конкуренции простого гомолиза и других направлений термоллиза, включающих нерадикальные перегруппировки и особенно гетеролитические превращения, изменение свойств растворителя может оказать решающее воздействие на механизм термоллиза.

Существенное влияние на кинетику, механизм и, соответственно, состав продуктов оказывают межмолекулярные взаимодействия и процессы, протекающие в «клетке» растворителя.^{1,2} Термический распад органических пероксидов рассматривался ранее в ряде монографий.^{5–10} Характер влияния давления на кинетику и механизм термоллиза, в том числе на величину $\Delta V^\ddagger$, зависит от взаимодействия реагентов с растворителем, вязкости растворителя и процессов в «клетке», которые проанализированы в работе¹¹.

На основании расчетов Денисова^{12,13} с использованием полуэмпирической параболической модели была подтверждена идея Н.Н. Семенова о возможности конкуренции бимолекулярных реакций гомолиза с мономолекулярными в случае одновременного образования высокостабильного продукта. При термоллизе пероксидов реализуется и такое направление распада.

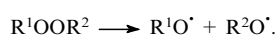
Обычно термоллиз пероксидов на лимитирующей стадии включает первоначальный разрыв наиболее слабой связи O—O. Однако в зависимости от особенностей строения реагентов и условий процесса наблюдаются отклонения от такого «простого» механизма. В настоящем обзоре основное внимание уделено именно аномальным механизмам термического распада пероксидов, в том числе нетривиальным механизмам со сложной перегруппировкой связей.

II. Алкил- и аралкилпероксиды

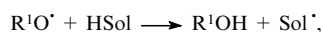
Переход от газофазного распада к термоллизу в растворе, как правило, не приводит к изменению механизма реакции. Так, разложение ди-*трет*-бутилпероксида в циклопропане¹⁴ под высоким давлением в парах (124–160°C) и в жидкой фазе (100–124°C) протекает с константами скорости, которые описываются в координатах $\lg k_1 - 1/T$ общей прямой с предэкспонентой $\lg A = 15.52 \pm 0.23$ (с⁻¹) и $E = 156.9 \pm 0.4$ кДж·моль⁻¹, при этом данные в районе критической точки фазового перехода циклопропана также попадают на эту прямую.

В работе¹⁵ сопоставлены данные по кинетике распада ряда алкил- и аралкилпероксидов в газовой фазе и в углеводородных растворителях. Для этих соединений установлена корреляционная зависимость $\lg A = 1.883E - 1.0$ (A в с⁻¹, E в кДж·моль⁻¹), что отвечает изокинетической температуре 483 К. Энергия активации распада для симметричных пероксидов ROOR растет в ряду $\text{Et} < \text{PhMe}_2\text{C} < \text{Me} \approx \text{Pr}^n < \text{Bu}^t \approx \text{EtMe}_2\text{C}$.

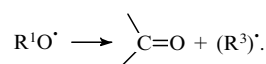
Основное направление распада пероксидов R^1OOR^2 включает гомолиз связи O—O



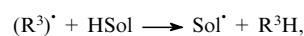
Образовавшиеся оксирадикалы в дальнейшем могут либо рекомбинировать в клетке растворителя с регенерацией исходного пероксида, либо вступать в реакцию с окружающими их молекулами растворителя (HSol)



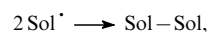
либо подвергаться мономолекулярному распаду с образованием кетона и радикала меньшей молекулярной массы (β -распад)



Возникающие при этом радикалы заменяются в конечном счете на радикалы растворителя



которые рекомбинируют, образуя димеры

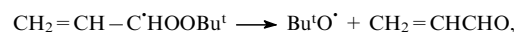
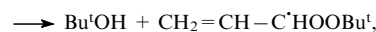
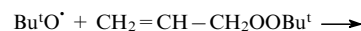


или диспропорционируют до олефина и стабильной насыщенной молекулы.

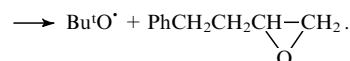
Электронные эффекты заместителей, как правило, мало влияют на скорость термического распада алкилпероксидов. Так, при распаде третичных пероксидов для электроноакцепторных групп коэффициент ρ^* в уравнении Тафта равен -0.13 (150°C, хлорбензол),¹⁶ тогда как для *трет*-бутилпероксибензоатов $\rho = 0.38$ (120°C, CCl₄).¹⁷ При разложении диалкилпероксидов был отмечен^{18,19} очень большой эффект электронодонорных групп ($\rho^* = -11.0$) и малый эффект ($\rho^* = -0.13$) электроноакцепторных групп. Однако согласно работе²⁰, такое расхождение в значениях ρ^* объясняется тем, что не были учтены стерические эффекты.

При термоллизе аллил-*трет*-бутилпероксида в толуоле²¹ наряду с простым гомолизом O—O-связи протекают также реакции индуцированного разложения двух типов:

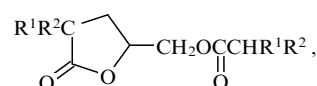
1) отщепление H[•]



2) присоединение

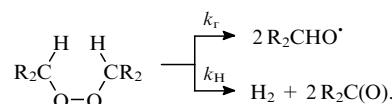


Наличие аллильной группировки в перексиде открывает разнообразные синтетические возможности при термоллизе такого пероксида в растворе. Так, при термоллизе аллил-*трет*-бутилпероксида в присутствии карбоновых кислот $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHCOOH}$ с выходом 20–50% образуются лактоны



которые являются продуктом рециклизации ожидаемой эпокси кислоты.²²

Наличие α -C—H-связей в пероксидах приводит к возникновению конкуренции между процессами гомолиза по O—O-связи и согласованного циклического образования молекулярного водорода



Эти реакции были детально исследованы в работах^{21,23,24}, выход H_2 для различных пероксидов приведен в табл. 1.

Константа скорости реакции образования водорода растет с увеличением полярности растворителя значительно быстрее константы скорости гомолиза. При пиролизе диизопропилпероксида в газовой фазе выход H_2 незначителен, что подтверждает полярность переходного состояния согласованной циклической реакции.

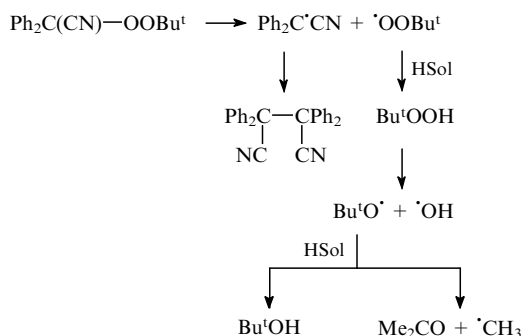
Таблица 1. Образование H_2 при термоллизе пероксидов ROOR в растворе.

R	Растворитель	Выход H_2 , % ^a	$k_{\text{H}} \cdot 10^5$, с ⁻¹ (см. б)	E_{H} , кДж · моль ⁻¹
Температура 130 °С				
EtMeCH	Толуол	22	1.35	134
Ph ₂ CH	»	95	19.3	117
Температура 140 °С				
Me ₂ CH	Толуол	7.5	5.0 (62.6)	134
	Изопропанол	8.4	28.5 (310.5)	—
	Метанол	30.5	67.2 (152.6)	72
	Вода	41.5	296.0 (419.0)	—

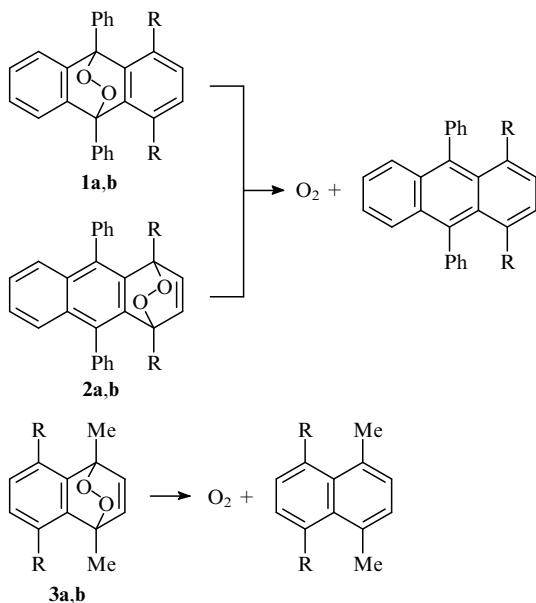
^a При полном разложении пероксида; ^b в скобках приведена константа скорости гомолиза ($k_{\text{r}} \cdot 10^5$, с⁻¹).

Наличие в α -положении к пероксидной группе двойной связи и других заместителей, обеспечивающих возможность стабилизации образующегося углеродцентрированного радикала, способствует распаду пероксидов по связи C—O вместо O—O.

Дифенилдиангидрофенилметил-*трет*-бутилпероксид распадается в кипящем кумоле²⁵ с образованием ацетона и *трет*-бутилового спирта с выходами всего 5 и 16% соответственно, а основным продуктом является тетрафенилсукцинонитрил.



Эндопероксиды антрацена и его производных легко распадаются на исходные ароматические соединения и кислород. Так, при термоллизе 9,10- (1) и 1,4-антраценэндопероксидов (2) и 1,4-нафталинэндопероксидов 3 с выходами выше 95% образуются исходные арены и кислород.^{26, 27}



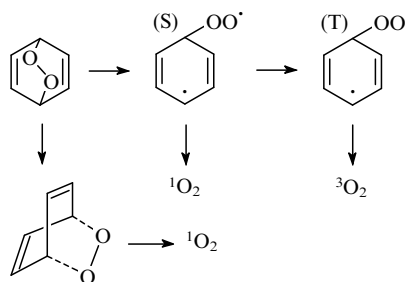
R = H (a), Me (b).

Таблица 2. Активационные параметры и выход ${}^1\text{O}_2$ при термоллизе эндопероксидов.

Пероксид	T , °С	$k \cdot 10^6$, с ⁻¹	E_{a} , кДж · моль ⁻¹	lg A	Выход ${}^1\text{O}_2$, %
1a	60.2 ^a	0.45	138	15.4	32
	66.2 ^b	1.70	133	14.9	35
1b	60.2 ^a	0.44	135	14.9	52
	66.2 ^b	1.74	126	13.7	73
2a	73.2 ^a	0.43	127	13.0	92
	15.1 ^b	2.09	103	13.0	95
3a	12 ^b	5.30	103	13.7	76
3b	24.8 ^b	2.10	110	13.8	69

^a В 1,4-диоксане; ^b в хлорбензоле.

При этом часть кислорода образуется в синглетном состоянии ${}^1\text{O}_2$ (табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что выход ${}^1\text{O}_2$ снижается с ростом предэкспоненциального фактора A (положительная величина энтропии активации $\Delta S^{\ddagger}$), при небольшом значении A выход ${}^1\text{O}_2$ близок к количественному. Следует иметь в виду, что бирадикальный механизм образования кислорода приводит к снижению выхода ${}^1\text{O}_2$ в результате S,T-конверсии, а согласованный механизм с одновременным разрывом связей обеспечивает количественный выход ${}^1\text{O}_2$:



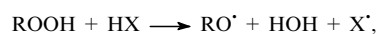
Высокая экзотермичность реакции образования O_2 и снижение выхода ${}^1\text{O}_2$ с ростом температуры указывают на преимущественно бирадикальный механизм процесса. В сильном магнитном поле наблюдалось²⁷ обогащение изотопом ${}^{17}\text{O}$ триплетного кислорода, образующегося из эндопероксида **1a**. Это обогащение — результат сверхтонкого взаимодействия в бирадикале, что подтверждает бирадикальный механизм.

Изучение термоллиза β -гидрокси пероксидов,^{28–30} важной особенностью которых является относительно высокая растворимость в воде, показало, что их распад (как и распад других пероксидов R^1OOR^2) начинается с разрыва связи O—O. В случае ацилпроизводных и при наличии в растворе воды термоллиз сопровождается параллельным гидролизом сложноэфирной связи.

III. Гидропероксиды

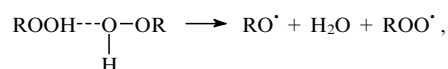
Способность гидропероксидов образовывать в растворе гомо- и гетероассоциаты^{31, 32} осложняет их термический распад (по сравнению с газовой фазой).

Бимолекулярное разложение типа



согласно Денисову,³¹ идет значительно быстрее, чем мономолекулярный распад, поскольку прочность вновь образующейся связи H—OH (483 кДж · моль⁻¹) обычно существенно выше, чем разрываемой связи H—X. В качестве HX могут выступать насыщенные углеводороды, олефины, амины, спирты и другие соединения.³³

При термоллизе, включающем ассоциацию двух гидропероксидов

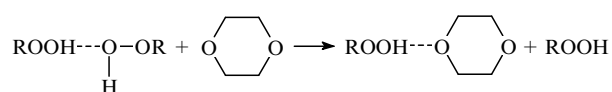


энергия активации распада гидропероксидов в этих комплексах тем ниже, чем выше энтальпия водородной связи.

Следует учесть, что согласно данным рентгеноструктурного анализа,³⁴ гомоассоциаты гидропероксидов $\text{R}-\text{O}^{(1)}-\text{O}^{(2)}-\text{H}$ могут иметь различное строение в зависимости от структуры радикала R. Так, молекулы *трет*-бутилгидропероксида образуют водородную связь с участием атома $\text{O}^{(1)}$, тогда как 1,1-дифенилгидропероксиды — с участием атома $\text{O}^{(2)}$. Трифенилметилгидропероксид из-за стерических препятствий образует водородную связь не с атомами кислорода, а с π -электронами бензольного кольца второй молекулы гидропероксида. Очевидно, что различие в структуре ассоциатов влияет на механизм их термоллиза.

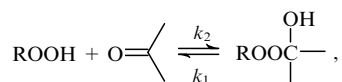
Зависимость удельных скоростей распада 1-метилциклогексилгидропероксида и расхода ингибитора от начальной концентрации исходного соединения³⁵ показывает, что гомоассоциация гидропероксидов увеличивает их реакционную способность до определенного предела, дальнейшая агрегация гидропероксида в полимолекулярный ассоциат уже не вызывает снижения его термостойкости.

Добавление в раствор соединений, способных образовывать прочные ассоциаты с гидропероксидом, разрушает гомоассоциаты последнего, что приводит к мономолекулярному (по гидропероксиду) распаду. Так, добавление диоксана снижает скорость инициирования распада гидропероксида по сравнению с исходным раствором.³⁶

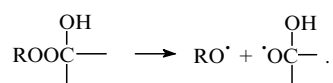


Образование ассоциатов гидропероксидов с электрофилами в растворе в тем большей степени облегчает гомолиз связи $\text{O}-\text{O}$, чем сильнее сдвиг электронов на этой связи.

При низких концентрациях гидропероксидов в растворе их распад происходит в основном по мономолекулярному механизму, тогда как с ростом концентрации преобладает бимолекулярный механизм распада. Влияние добавок спирта на скорость термоллиза гидропероксида зависит от концентрации спирта. Так, при добавлении циклогексанола в раствор циклогексилгидропероксида в хлорбензоле^{5,37} скорость достигает максимума при определенной концентрации спирта, а затем уменьшается. Торможение при больших концентрациях спирта связывают с образованием тройных комплексов состава $\text{ROOH} \cdot 2\text{ROH}$, которые более медленно распадаются на радикалы. Наличие в реакционной смеси наряду с ассоциатами карбонильных соединений приводит к образованию 1-гидроксипероксидов



которые менее термостойки, чем исходные гидропероксиды,³⁸ и могут распадаться по реакции



В табл. 3 приведены кинетические и термодинамические характеристики реакций циклоалкилгидропероксидов с циклогексаноном в циклогексане (начальные концентрации гидропероксида и кетона $0.02-0.05$ моль $\cdot$ л⁻¹) (см.³⁹). Сле-

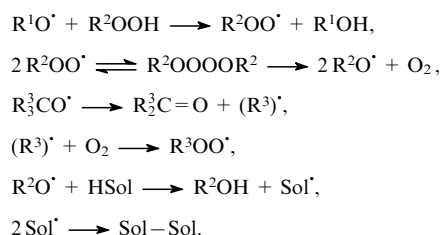
Таблица 3. Кинетические параметры взаимодействия гидропероксидов ROOH с циклогексаноном при 25°C.

R	$k_2 \cdot 10^3$, л $\cdot$ моль ⁻¹ $\cdot$ с ⁻¹	$K = k_2/k_1$, л $\cdot$ моль ⁻¹	E_a , кДж $\cdot$ моль ⁻¹	$Q = E_1 - E_2$, кДж $\cdot$ моль ⁻¹
Циклогексил ^a	1.0	8.0	21.2	39.4
Циклооктил	1.0	7.0	25.5	41.9

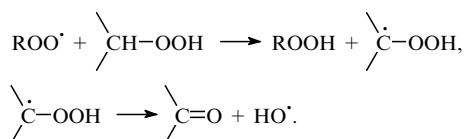
^a С циклооктаном и циклододеканом реакция не идет.

дует особо отметить инертность высших циклических кетонов в этой реакции. Такая же пассивность высших циклических кетонов, связанная со стерическими препятствиями перехода от плоской sp^2 - к sp^3 -конфигурации, наблюдается и для реакции присоединения HCN к соответствующим кетонам. Обратимое образование 1-гидроксипероксидов катализируется карбоновыми кислотами. Об ускорении термического распада гидропероксидов при добавлении кетона свидетельствуют данные табл. 4.

Следует также обратить внимание на реакции гидропероксидов с образующимися при термоллизе радикалами, при этом происходит индуцированный распад гидропероксидов и их цепное разложение. Одновременно протекает целый ряд вторичных реакций:



Реакция вторичных гидропероксидов с радикалами $\text{ROO}^\cdot$ сопровождается дальнейшей деструкцией гидропероксидов:



Введение акцепторов свободных радикалов подавляет индуцированный распад пероксидов и позволяет отдельно оценить собственно термоллиз пероксидов (см. также^{5,31}). Кинетические характеристики реакций радикалов $\text{RO}^\cdot$ и $\text{ROO}^\cdot$ с гидропероксидами по данным работ⁴⁰⁻⁴⁷ приведены в табл. 5.

В биологических объектах гидропероксиды находятся в водной среде. Следует отметить, что переход от углеводородной среды к водной существенно снижает энергию активации и повышает скорость термоллиза гидропероксидов.

Таблица 4. Ускорение термического распада октилгидропероксида при добавлении циклогексанола при 110°C.

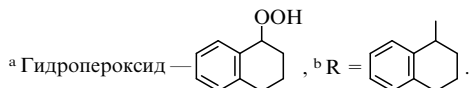
Время реакции, ч	Разложение, %	
	без добавок	с циклогексаноном
2	1.5	14.2
4	5.9	30.0
6	11.1	40.1

Примечание. Для октилгидропероксида $c_0 = 0.06$ моль $\cdot$ л⁻¹, для циклогексанола $c_0 = 0.33$ моль $\cdot$ л⁻¹.

Таблица 5. Кинетические параметры ($\lg k$) реакций гидроперокси- и алкоксирадикалов ($\text{ROO}^\bullet$ и $\text{RO}^\bullet$) с гидропероксидами.

R в $\text{ROO}^\bullet$	Гидропероксид	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg k$	R в $\text{RO}^\bullet$	Гидропероксид	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg k$
cyclo- C_6H_{11}	cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$	75	1.25	PhMe_2C	PhMe_2COOH	30	7.95
		21	0.20	EtMe_2C	EtMe_2COOH	30	7.95
cyclo- C_6H_{11}	cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$	75	1.08	1-Me-cyclo- C_6H_{10}	1-Me-cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OOH}$	30	7.60
Bu^t	$\text{Et}(\text{Me})\text{CHOOH}$	21	2.68	Bu^t	cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OOH}$	30	8.45
Bu^t	См. ^a	30	2.75	Bu^t	1-Me-cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OOH}$	30	8.18
		75	3.17	Bu^t	Bu^tOOH	30	8.40
PhMe_2C	См. ^a	30	2.78	Pr^i	Pr^iOOH	30	7.70
См. ^b	PhMe_2COOH	30	3.40				

Примечание. Реакции cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$ с гидропероксидами относятся к типу $\text{S}_{\text{N}}2(\text{C}-\text{H})$, реакции остальных радикалов — к $\text{S}_{\text{N}}2(\text{OO}-\text{H})$.

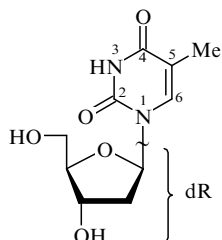


Так, для *трет*-бутилгидропероксида приводятся следующие данные:⁶

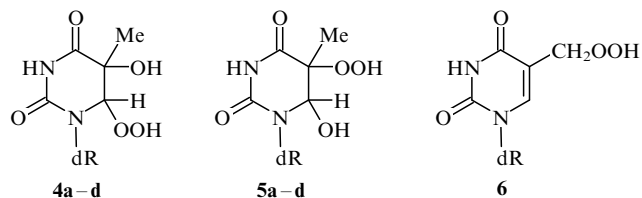
Растворитель	Начальная концентрация, моль · л ⁻¹	Константа скорости распада, с ⁻¹ ($T, ^\circ\text{C}$)	E_a , кДж · моль ⁻¹
<i>n</i> -Углеводород	0.17	$0.9 \cdot 10^{-5}$ (150)	163
Вода	0.05	$0.14 \cdot 10^{-5}$ (130)	126

Влияние pH на кинетику разложения этого гидропероксида в воде было изучено в работе⁴⁸.

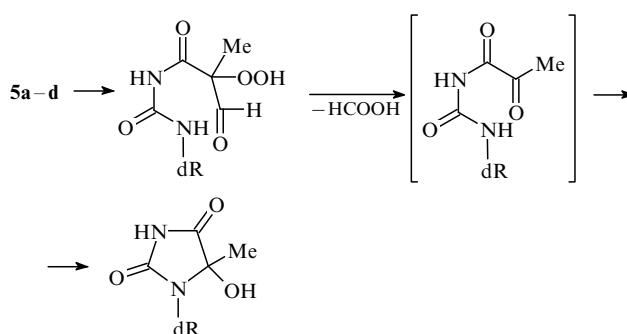
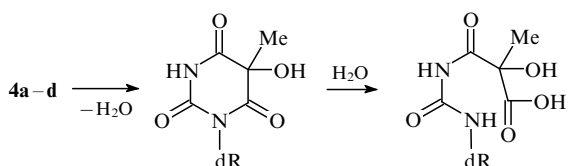
При свободнорадикальном окислении ДНК, которое играет центральную роль в процессах мутагенеза, вызванного ионизирующей радиацией, образуются гидропероксиды. Так, при окислении 2'-дезокситимидина образуются восемь диастереомеров 5(6)-гидрокси-6(5)-гидроперокси-5,6-дигидро-2'-дезокситимидина (**4a–d**, **5a–d**) и 5-(гидропероксиметил)-2'-дезоксуридин (**6**). Термолиз гидропероксидов тимидина в водном растворе был изучен Вагнером с сотр.⁴⁹



2'-дезокситимидин

*trans*-(5*R*,6*R*) (**a**), *trans*-(5*S*,6*S*) (**b**), *cis*-(5*S*,6*R*) (**c**), *cis*-(5*R*,6*S*) (**d**).

Термолиз гидропероксидов тимидина происходит в высокоочищенной воде (табл. 6) по следующим схемам:

**Таблица 6.** Кинетические параметры термического разложения гидропероксидов тимидина в водном растворе.

Гидропер-оксид	$k_1 \cdot 10^5$, с ⁻¹ (37 $^\circ\text{C}$)	$\Delta H^\ddagger$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
4a	19	103	9.6
4b	12	105	15.4
4c	1.9	96	–31
4d	1.9	96	–31
5a	2.3	121	52
5b	2.0	125	64
5c	1.2	119	41
5d	0.56	147	125

Как видно из этих схем, гидропероксиды **4a–d** разлагаются с дегидратацией вторичных гидропероксидных групп и последующим гидролизом, тогда как термолиз соединений **5a–d** включает таутомерное превращение гидропероксида в альдегид и обратную циклизацию.

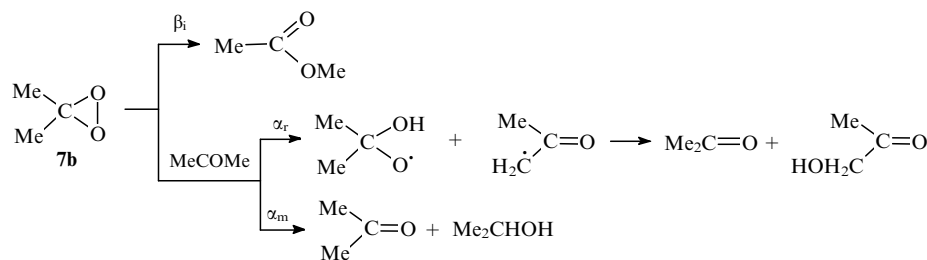
IV. Диоксираны

С середины 1980-х гг. в лабораторную практику вошли новые окислительные реагенты — диоксираны, проявляющие уникальную комбинацию качеств: высокую регио- и стереоселективность окисления в сочетании с высокой скоростью процесса и мягкими экспериментальными условиями его проведения. Основной объем исследований химических свойств диоксиранов выполнен на примерах диметилдиоксирана (**7b**, ДМДО) и метилтрифторметилдиоксирана (**7c**).



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (**a**), Me (**b**); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$ (**c**).

Схема 1



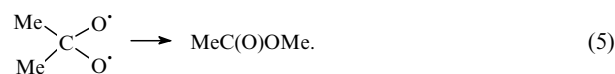
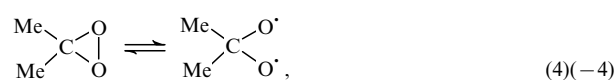
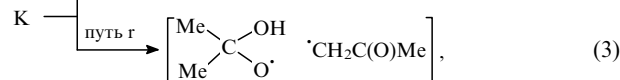
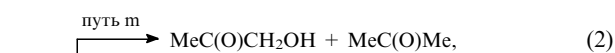
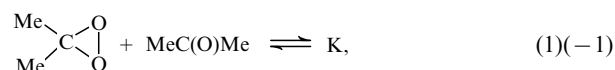
Исследования термической стабильности показали, что вследствие высокой химической активности диоксираны реагируют одновременно по нескольким направлениям. Это приводит к различию в результатах, полученных разными авторами. Так, период полураспада ($\tau_{1/2}$) диоксирана **7b** при комнатной температуре, по данным авторов работ^{50,51}, составляет 7 ч и 26 сут соответственно. Согласно результатам исследований^{50,52,53} распад диоксиранов **7b** и **7c** не может быть описан кинетическими уравнениями первого или второго порядка. Кинетические кривые имеют отчетливо выраженный период индукции. Однако при низких концентрациях ($[7b] < 3 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, см.^{51,53}) скорость термоллиза диоксирана **7b** подчиняется закону для реакций первого порядка. Существенное влияние на состав продуктов оказывает кислород, в присутствии которого разложение ДМДО замедляется.⁵³

Термоллиз диоксирана **7b** в ацетоне^{54,55} протекает по трем основным направлениям — по пути изомеризации (i), радикальной реакции (r) и молекулярной реакции (m) (схема 1).

Состав продуктов термоллиза ДМДО зависит от присутствия кислорода в растворе, а также от наличия и количества С—Н-связей в растворителе. На соотношение основных продуктов реакции влияет также температура (табл. 7). Если разложение проводится в присутствии кислорода при 10°C, то практически единственным продуктом реакции является метилацетат. Его доля в суммарном выходе продуктов уменьшается до 59% при проведении реакции при 50°C. В этих условиях параллельно с метилацетатом образуются ацетол (1-гидроксипропан-2-он) (39%) и уксусная кислота (2%). Совершенно иная ситуация наблюдается при распаде ДМДО в отсутствие кислорода (его удаляют, продувая раствор ДМДО аргоном). При 41°C главным продуктом реакции термоллиза является ацетат ацетола $\text{MeC(O)OCH}_2\text{C(O)Me}$; в незначительном количестве зафиксированы также метилацетат и ацетол. Разложение диметилдиоксирана замедляется в CCl_4 . Причина этого — отсутствие связей С—Н в указанном растворителе, так что основным каналом расходования ДМДО является изомеризация в метилацетат.

Важным условием стабильности раствора диоксирана является наличие растворенного кислорода. Когда кислород присутствует в растворе, скорость термоллиза ДМДО сравнительно мала и соответствует кинетическому закону первого порядка по диоксирану (рис. 1). Удаление кислорода из рас-

нора продуванием аргоном или химическим связыванием приводит к резкому ускорению расходования ДМДО (см. рис. 1, участок 3), причем порядок реакции по диоксирану является промежуточным между первым и вторым. Причина резкого ускорения реакции состоит в том, что в отсутствие O_2 начинается интенсивное радикально-цепное индуцированное разложение пероксида. Термоллиз ДМДО протекает согласно следующей схеме реакций (К — комплекс):^{54,55}



Дальнейшие превращения радикальных интермедиатов очевидны: алкильные радикалы взаимодействуют с кислородом, а в его отсутствие индуцируют разложение диоксирана **7b** (реакции (10)–(13)) и гибнут в реакциях рекомбинации (реакции (16)–(18)). Кислородцентрированные радикалы пре-

Таблица 7. Выходы продуктов термического распада диметилдиоксирана.

Атмо-сфера	$T, ^\circ\text{C}$	MeC(O)Me	MeCCH_2OH	$\text{MeCOCH}_2\text{CMe}$	MeCOH
O_2	10	0.98	0.02	—	—
O_2	50	0.59	0.39	—	0.02
O_2^a	50	1.00	—	—	—
Ar	41	Следы	Следы	1	Следы

^a В этом случае растворитель — CCl_4 , в остальных — ацетон.

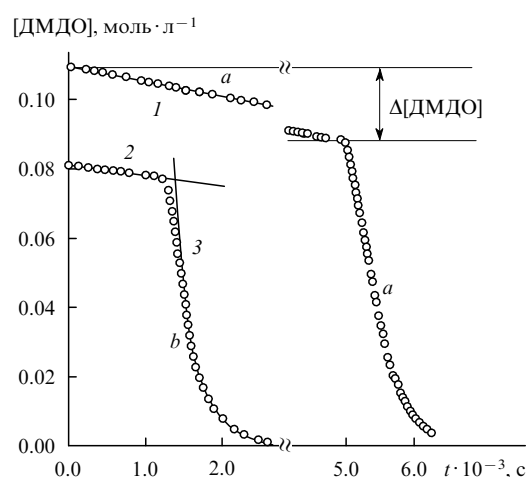
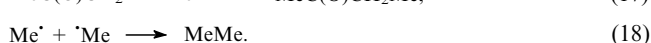
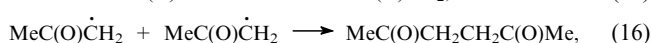
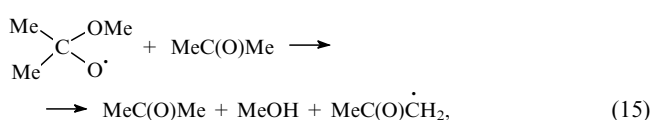
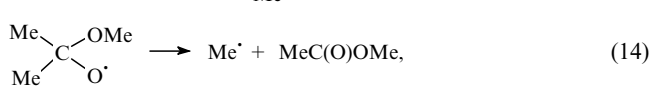
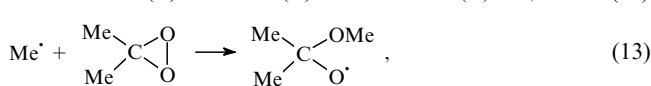
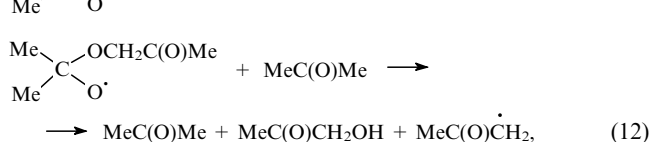
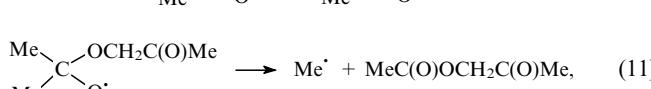
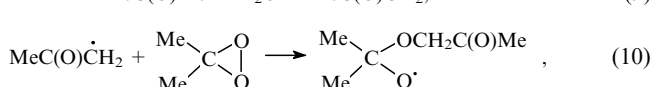
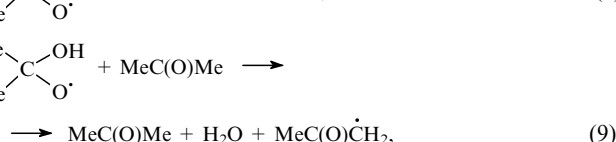
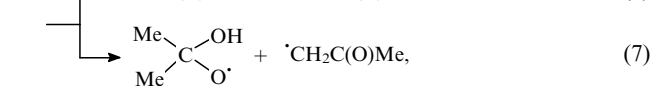
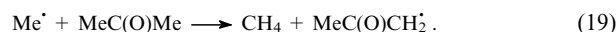


Рис. 1. Типичные кинетические кривые расходования диметилдиоксирана. Условия: ацетон, 50°C, предварительная продувка раствора кислородом (a) или аргоном (b). Сплошными линиями показаны результаты обработки кинетических кривых по уравнению первого порядка (кривые 1 и 2), а также по уравнению смешанного (первого и второго) порядка (кривая 3).

терпевают β -расщепление (реакции (8), (11), (14)) или отрывают атом Н от молекулы ацетона (реакции (9), (12), (15)).



С реакцией индуцированного распада диоксирана под действием метильного радикала (реакция (13), для которой $k_{13} \approx 10^5 - 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)⁵⁶⁻⁵⁸ может конкурировать реакция отрыва атома водорода от молекулы ацетона, которая протекает с константой скорости $2.7 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁵⁹).



В отсутствие кислорода цепной процесс разложения диоксирана **7b** проходит с участием радикалов $\text{Me}^\bullet$ и $\text{MeC}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$. В присутствии кислорода индуцированный распад **7b** подавляется, а обрыв цепей протекает на пероксильных радикалах.



В этих условиях термолит ДМДО описывается уравнениями (1)–(9), (20), (21). Кинетический анализ реакции распада приводит к следующему выражению для скорости реакции:

$$W_{7b} = \{(\alpha_m + \alpha_r)k_1[\text{MeC}(\text{O})\text{Me}] + \beta_1 k_4\} [7b] = k_{\text{эфф}} [7b], \quad (22)$$

где α_m и α_r — доли молекулярного и радикального каналов превращения комплекса **K**, $\alpha_m = k_2/A$, $\alpha_r = k_3/A$, где $A = k_{-1} + k_2 + k_3$; $\beta_1 = k_5/(k_{-4} + k_5)$. Действительно, термическое разложение ДМДО в насыщенных кислородом растворах ацетона протекает согласно кинетическому закону реакции первого порядка по диоксирану. Эффективная константа скорости термораспада $k_{\text{эфф}}$ не зависит от концентрации диоксирана. Найдено, что при 50°C

$$k_{\text{эфф}} = 1.8 \cdot 10^{-5} + 1.5 \cdot 10^{-6} [\text{MeC}(\text{O})\text{Me}] \text{ с}^{-1}.$$

Активационные параметры (предэкспоненциальный множитель $\lg A$ и энергия активации E_a) брутто-распада ДМДО в ацетоне описываются выражением

$$\lg k_{\text{эфф}} = (10.2 \pm 0.6) - \frac{(90.4 \pm 3.8)}{\theta},$$

где $\theta = 2.3 RT \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Как уже отмечалось выше, в четыреххлористом углероде термолит ДМДО протекает несколько медленнее, поскольку реализуется только одно направление термораспада — изомеризация диоксирана в метилацетат. Температурная зависимость константы скорости $k_i = \beta_i k_4$ в CCl_4 имеет вид

$$\lg k_{\text{эфф}} = \lg k_i = (7.1 \pm 0.3) - \frac{(75.3 \pm 2.1)}{\theta}.$$

Активационные параметры изомеризации диоксирана **7b** в метилацетат согласуются с результатами квантово-химических расчетов высокого уровня сложности.⁶⁰ Энергетическая диаграмма (в шкале стандартной энтальпии образования) процесса изомеризации ДМДО и простейшего диоксирана **7a** показана на рис. 2. Различие между эксперимен-

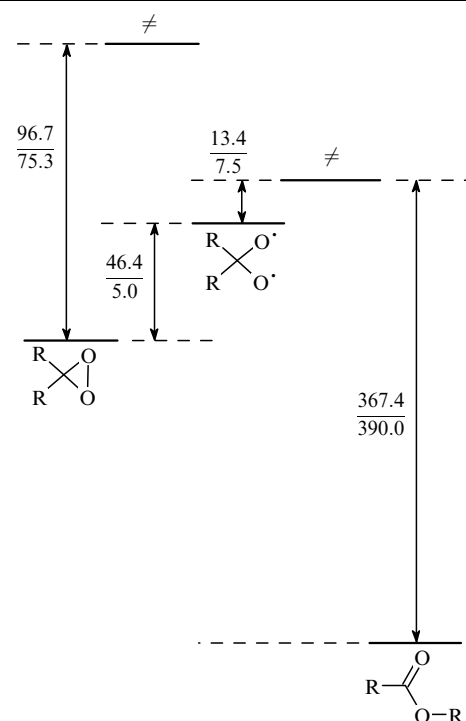


Рис. 2. Энергетическая диаграмма процесса изомеризации диоксирана **7a** ($R = \text{H}$, $\Delta H_f^\circ = -1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и диметилдиоксирана **7b** ($R = \text{Me}$, $\Delta H_f^\circ = -105.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в муравьиную кислоту и метилацетат соответственно. (В числителе приведено значение, относящееся к соединению **7b**, в знаменателе — к **7a**, кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$.) Знак ≠ означает переходное состояние.

тальной и расчетной E_a связано, по-видимому, с влиянием растворителя. Лимитирующая стадия изомеризации — образование бирадикала — требует раскрытия диоксиранового цикла для минимизации отталкивания неподеленных электронных пар, находящихся в плоскости цикла. Раскрытие цикла, сопряженное с уменьшением валентного угла между заместителями у атома углерода, становится более затрудненным при увеличении размеров заместителей, что объясняет возрастание E_a гомолиза диоксирана **7b** по сравнению с **7a**. Действительно, диоксиран **7a** термически значительно менее устойчив, чем **7b**. И, напротив, стерически затрудненный бис(метил)диоксиран образует стабильные кристаллы уже при комнатной температуре.⁶¹

Продукт гомолиза связи O—O (бирадикал) распадается посредством миграции H или Me с образованием соответствующей кислоты или сложного эфира. Этот процесс протекает с низкой энергией активации: для бирадикала $\cdot\text{OSMe}_2\text{O}\cdot$ она составляет всего 13.4 кДж·моль⁻¹. Распад бирадикала (или ДМДО) на CO_2 и этан сопряжен со значительными затратами энергии, поэтому этот процесс не может конкурировать с перегруппировкой в сложный эфир.⁶⁰ Действительно, вакуумный флэш-пиролиз диоксирана **7c** количественно приводит к метилтрифторацетату (>98%).⁶² Фотолиз и термолит диоксиранов в растворе осложнен разложением пероксида, индуцированным свободными радикалами.

При анализе соотношения радикального (r) и молекулярного (m) направлений распада диоксиранов следует иметь в виду, что со многими органическими соединениями диоксираны реагируют очень быстро, так что $k_m \gg k_r$. В этом случае мы имеем дело не с термолитом диоксирана, а с проявлением его высокой окислительной активности по отношению к другому веществу. Вопросы, касающиеся продуктов, кинетики и механизма окисления диоксиранами органических соединений различных классов, подробно рассмотрены в работах^{63–68}. В присутствии соединений с неактивированными C—H-связями радикальное направление распада диоксиранов становится более отчетливым.

Как уже отмечалось выше, полное удаление (выдувание или химическое связывание) O_2 переводит реакцию в режим радикально-цепного разложения ДМДО. Этот процесс включает стадии зарождения (реакции (1)–(9)), продолжения (реакции (10)–(15), (19)) и обрыва (реакции (16)–(18)) цепей. В работе⁵⁵ показано, что наиболее вероятной стадией обрыва является перекрестная рекомбинация (17). В этом случае кинетический анализ схемы распада ДМДО приводит к следующему выражению для скорости расходования диоксирана **7b**:

$$W_{7b} = k^{(1)}[7b] + k^{(2)}[7b]^2, \quad (23)$$

где $k^{(1)}$ и $k^{(2)}$ представляют собой сложные комбинации кинетических констант и концентрации ацетона. Первое слагаемое в уравнении (23) характеризует расходование соединения **7b** в реакции с ацетиловым радикалом, а второе описывает вклад реакции (13) в суммарную скорость распада ДМДО. Данное дифференциальное уравнение легко сводится к аналитическому виду:^{57, 66}

$$\ln \frac{(k^{(1)} + k^{(2)}[7b])[7b]_0}{(k^{(1)} + k^{(2)}[7b])} = k^{(1)}t. \quad (24)$$

Уравнение (24) хорошо описывает кинетические кривые расходования диоксирана **7b** в условиях индуцированного разложения.

Таким образом, роль кислорода в термолитизе ДМДО заключается в ингибировании свободно-радикального процесса индуцированного разложения пероксида по пути r. С помощью расчета отношения количества растворенного кислорода к количеству диоксирана **7b**, распавшегося в

Таблица 8. Соотношение молекулярного и радикального каналов реакции диметилдиоксирана с органическими соединениями.

Субстрат	$[\text{RH}]_0$, моль·л ⁻¹	$[7b]_0$, моль·л ⁻¹	T , °C	$[\text{O}_2]/\Delta[7b]$
Ацетон	13.6	0.108	50	0.20
	13.6	0.096	56	0.23
2,2,4-Триметилпентан	0.61	0.061	41	0.68
	0.83	0.083	41	0.76
	0.99	0.079	41	0.73
	1.1	0.078	41	0.76
	1.2	0.075	41	0.71
n-Октан	1.7	0.070	25	0.57
	0.84	0.077	41	0.51
	1.2	0.071	41	0.53
Циклогексан	1.7	0.078	41	0.66
2-Метилбутан	0.52–4.6	0.019–0.071	25	0.50

индукционном периоде, можно определить долю радикального канала термического разложения ДМДО в общем процессе. Соотношение направлений распада по путям (r) и (m) было исследовано в работах^{54, 55} на примере взаимодействия ДМДО с ацетоном и рядом алифатических углеводородов (табл. 8). Данные табл. 8 свидетельствуют, что реакция ДМДО с алифатическими углеводородами фактически является радикальной, причем не исключено, что она полностью протекает по гомолитическому механизму ($k_3 \gg k_2$), а эффективность инициирования снижена за счет протекания внутриклеточной рекомбинации (реакция (6)).

Известная доля радикального канала реакции диоксирана **7b** с C—H-связью, а также брутто-кинетические параметры реакции позволяют определить константы скорости k_r и k_m и соответствующие активационные параметры. Ниже приведены данные для реакций ДМДО с ацетоном и 2,2,4-триметилпентаном.

Реагент	Направление реакции	
	радикальное	молекулярное
Ацетон	$\lg k_r = 11.9 - 112.1/\theta$	$\lg k_m = 9.5 - 96.2/\theta$
2,2,4-Триметилпентан	$\lg k_r = 11.1 - 91.2/\theta$	$\lg k_m = 4.0 - 51.5/\theta$

Предэкспоненциальные множители констант скорости реакции диоксирана **7b** с ацетоном и 2,2,4-триметилпентаном по радикальному направлению близки между собой (с учетом статистической поправки на шесть C—H-связей ацетона). Разница в энергиях активации этих реакций (21 кДж·моль⁻¹) отражает различие в прочности атакуемой C—H-связи ацетона и 2,2,4-триметилпентана.

Из эффективной константы скорости расходования диоксирана в реакции окисления углеводородов (RH) и ацетона рассчитаны^{55, 57, 58, 69} парциальные константы скорости реакции ДМДО с RH.

$$k^H = \frac{k_{\text{эфф}}}{n[\text{RH}]} = \frac{(\alpha_r + \alpha_m)k_1}{n},$$

где n — число эквивалентных связей C—H, подвергающихся атаке диоксирана. Результаты расчета k^H приведены в табл. 9. Несмотря на то, что в ряду изученных соединений меняется соотношение каналов взаимодействия **7b** + RH, рассчитанные парциальные константы скорости можно использовать для характеристики относительной реакционной способности субстратов RH. Как видно из табл. 9, в изменении k^H проявляются следующие закономерности:

1. Диоксиран является ярко выраженным региоселективным окислителем. Первичная связь C—H атакуется в 10^4 раз менее активно, чем третичная. Возможно, реальное отноше-

Таблица 9. Парциальные константы скорости реакции диметилдиоксирана с органическими соединениями (RH) при 25°C.

RH	[RH], моль · л ⁻¹	lg $k_{эфф}$ (с ⁻¹)	$k_{эфф}$, с ⁻¹	k^H , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹
Ацетон	13.7	10.2 – 90.4/θ	2.3 · 10 ⁻⁶	2.8 · 10 ⁻⁸
2-Метил- бутан	1.0	—	2.1 · 10 ⁻⁴	2.1 · 10 ⁻⁴
Адаман- тан ^a	—	7.94 – 59.4/θ	3.4 · 10 ⁻³	8.4 · 10 ⁻⁴
Кумол	4.0	6.4 – 52.3/θ	1.7 · 10 ⁻³	4.2 · 10 ⁻⁴

^a Температурная зависимость приведена для бимолекулярной константы скорости.

ние k_{tert}/k_{pri} несколько меньше, так как реакционная способность ацетона, по-видимому, понижена вследствие дезактивации α-C—H-связей карбонильной группой.

2. Активность третичных связей C—H меняется в следующем ряду: алифатическая (1.0) < «ароматическая» (H—CAlk₂Ar) (2.0) < каркасная (4.0). Ослабление прочности C—H-связи при сохранении радикального механизма реакции приводит к увеличению k^H (переход от 2-метилбутана к кумолу). Наличие в молекуле RH фрагментов, стабилизирующих карбокатион, приводит к увеличению доли молекулярного канала и реакционной способности C—H-связи (2-метилбутан и адамантан).

Количественно соотношение радикального и молекулярного путей реакции можно охарактеризовать отношением $[O_2]/\Delta[7b]$. Перечислим условия, изменяющие соотношение двух каналов реакции:

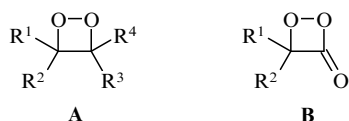
— увеличение температуры способствует повышению вклада радикального механизма (см. табл. 8);

— роль природы окисляемого субстрата проявляется в энергии гомолитической диссоциации C—H-связи: увеличение энергии замедляет радикальный канал реакции; энергия гомолитической диссоциации третичных C—H-связей ниже, чем вторичных.

Вопрос о соотношении молекулярного и радикального каналов реакции пероксидных окислителей с окисляемым субстратом рассматривался в литературе неоднократно. Хорошо известно, что чем сильнее выражены электрофильные свойства пероксида (мерой активности, по-видимому, может служить величина сродства окислителя к электрону) и электронодонорные свойства окисляемого соединения, чем ниже температура и полярнее растворитель, тем вероятнее окисление будет протекать по молекулярному пути. В химии диоксиранов ситуация аналогична. С синтетических позиций выгоднее создать условия, способствующие нерадикальному механизму реакции: низкие температуры; диоксиран с более выраженными окислительными свойствами (например, 7с); окисляемое соединение с активированными связями C—H, которое способно эффективно стабилизировать положительный заряд на атоме C, возникающий вследствие частичного переноса электронной плотности на диоксиран.

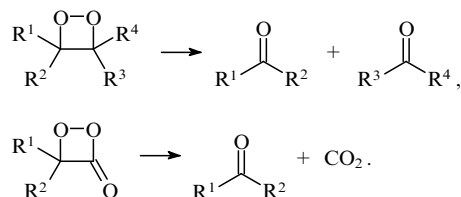
V. 1,2-Диоксетаны

Основной отличительной особенностью термолита 1,2-диоксетанов (A) и их кетопроизводных (α-пероксилактонов, B)



является свечение, возникающее в результате образования продукта в электронно-возбужденном состоянии (см. обзоры^{70–74} и ссылки в них). Возбуждение продукта обус-

ловлено тем, что разность энтальпии активации $\Delta H^\ddagger$ термолита и стандартной энтальпии этой же реакции ΔH° больше энергии электронно-возбужденного состояния E^* , т.е. $\Delta H^\ddagger - \Delta H^\circ \geq E^*$. Основные маршруты термолита 1,2-диоксетанов (A) и α-пероксилактонов (B) таковы:



На рис. 3 приведены схемы соотношения энергий отдельных стадий термолита типичных представителей диоксетанов и α-пероксилактонов.⁷²

Для разных соединений значения ΔH° лежат в пределах –250 ÷ –380 кДж · моль⁻¹, а $\Delta H^\ddagger$ — в интервале 85–140 кДж · моль⁻¹, что обеспечивает возможность заселения триплетных ($E_T^* = 250–330$ кДж · моль⁻¹) и синглетных ($E_S^* = E_T^* + (20 \div 63)$ кДж · моль⁻¹) состояний. Сравнение 1,2-диоксетанов с α-лактонами показывает, что распад последних значительно более экзотермичен. Это неудивительно, ибо включение sp²-гибридизованного атома углерода в напряженный четырехчленный 1,2-диоксетановый цикл должно увеличить экзотермичность разрыва кольца. При распаде α-пероксилактонов образуются электронно-возбужденные молекулы CO₂, возбужденные триплетное и синглетное состояния которого по энергии расположены очень высоко. В табл. 10 приведены кинетические характеристики термолита некоторых ранее изученных диоксетанов в растворе.^{75–78}

Кинетические параметры процесса термолита тетраметилдиоксетана в ряде растворителей близки между собой. Интересным фактом является сохранение величины энергии активации при разложении тетраметилдиоксетана в бензольном растворе и в твердой бензольной матрице при пониженной температуре.⁷⁵ Энергия активации термолита незамещенного диоксетана в газовой фазе равна

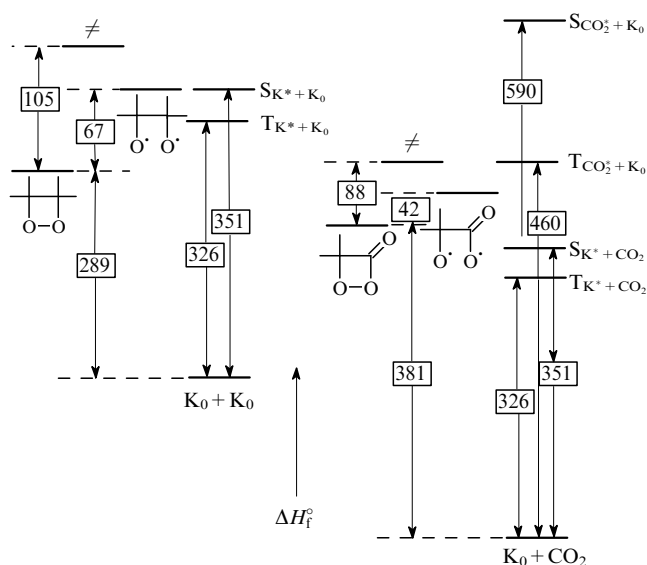
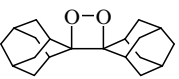
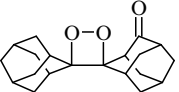
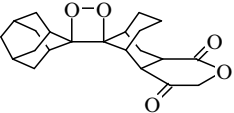


Рис. 3. Диаграмма энтальпий образования продуктов (ΔH_f° , кДж · моль⁻¹) в процессах термолита тетраметил-1,2-диоксетана и диметил-1,2-диоксетанона.

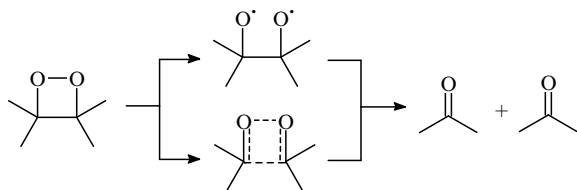
Состояния продуктов: синглетное S_к, триплетное T_к, возбужденное K* и основное K₀. Цифры — энергия перехода из одного состояния в другое.

Таблица 10. Кинетические параметры и выходы возбужденных состояний (Т* — триплетное, S* — синглетное) при термоллизе диоксетанов в растворе.

Соединение	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Растворитель	E _a , кДж·моль ⁻¹	ΔH [‡] , кДж·моль ⁻¹	ΔS [‡] , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Выход, %	
									T*	S*
	Me	Me	Me	Me	Толуол	116	104	-11.7	35	0.25
	Me	Me	Me	Me	o-Ксилол	115	—	—	—	—
	Me	Me	Me	Me	Бензол (ж.)	117	—	—	—	—
	Me	Me	Me	Me	Бензол (тв.)	116	—	—	—	—
	Me	Me	Me	H	Толуол	109	98	-19.7	25	0.1
	Me	H	H	Me	»	103	94	-21.3	7.8	0.018
	Me	Me	H	H	»	104	90	-31.8	12	0.018
	Me	H	Me	H	»	101	90	-30.9	13	0.019
	Me	H	H	H	»	95	90	-23.4	4.3	0.003
	H	H	H	H	»	95	79	-52.7	0.24	0.0003
					Ацетонитрил	151	145	20.1	17.3	1.8
					Ксилол	166	141	12.1	15	2
					»	139	136	-0.84	3.8	0.43
					»	153	148	-2.1	1.1	0.07

91 ± 5 кДж·моль⁻¹, т.е. она лишь на 4 кДж·моль⁻¹ меньше энергии активации в толуоле. Таким образом, энергетика молекулярного термоллиза почти не зависит от фазового состояния среды, если нет прямого взаимодействия с молекулами растворителя. Стабильность диоксетанов диадамантилиденового ряда особенно высока, E_a распада достигает 153 кДж·моль⁻¹. Из табл. 10 и данных других работ видно, что выход возбужденных синглетных состояний во много раз меньше, чем выход триплетных, т.е. запрещенный по спину процесс идет намного эффективнее, чем разрешенный. Выход возбужденных триплетов, как правило, растет с ростом стабильности исходного пероксида.

Были предложены два основных механизма термического распада диоксетанов: через образование бирадикала или через согласованное перераспределение связей.



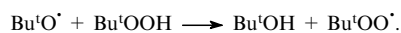
Характер влияния заместителей на химическую кинетику термоллиза, а также термохимические и квантово-химические расчеты подтверждают бирадикальную схему термоллиза.^{73,74,77} Исходя из бирадикальной модели, для большой серии замещенных диоксетанов и промежуточно образующихся бирадикалов методом молекулярной механики ММ2 были рассчитаны энтальпии образования, геометрия центрального фрагмента, торсионный угол O—C—O, энергия напряжения в цикле.⁷⁹ В совокупности с термохимическими расчетами по методу аддитивных групповых вкладов Бенсона удалось получить удовлетворительные корреляционные уравнения, связывающие величины аррениусовской энергии активации и свободной энергии активации с энергиями напряжения углов в исходном диоксетане и бирадикале. Достаточно высокая предсказательная способность этих кор-

реляционных уравнений является дополнительным доводом в пользу бирадикальной схемы распада.

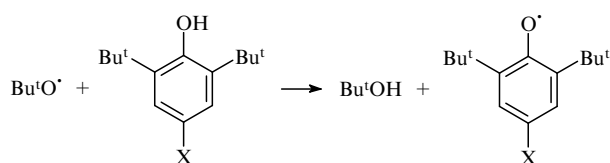
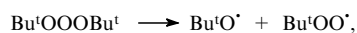
VI. Триоксиды

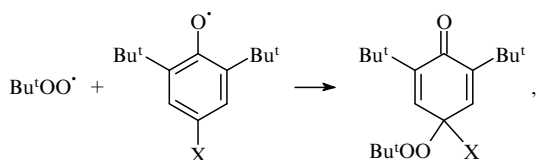
Соединения, содержащие три (и более) расположенных рядом кислородных атома, существенно менее термостабильны, чем пероксиды (RO—OR).⁸⁰

Наиболее характерной реакцией диалкилтриоксидов является термический распад, протекающий исключительно по гомолитическому механизму. При разложении образуются алкоксильный (RO·) и пероксильный (ROO·) радикалы, определяющие все дальнейшие реакции и наблюдаемые продукты. Прямые доказательства образования пероксильных радикалов при распаде ди-*трет*-бутилтриоксида получены методом ЭПР (см., например,⁸¹). *трет*-Бутоксильный радикал был зарегистрирован по сигналу аддукта со спиновой ловушкой — 2-метил-2-нитропропаном.⁸² Косвенным подтверждением образования радикалов Bu^tO· является также существенное возрастание концентрации радикала Bu^tOO· при добавлении к исследуемому раствору Bu^tOOOBu^t в CH₂Cl₂ *трет*-бутилгидропероксида



Распад Bu^tOOOBu^t в присутствии акцепторов свободных радикалов — пространственно-затрудненных фенолов — протекает без выделения кислорода и сопровождается желтым окрашиванием раствора вследствие образования хинолидного пероксида.^{81,83}





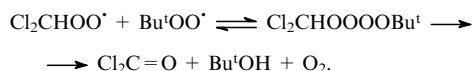
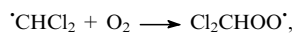
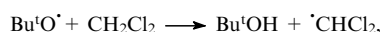
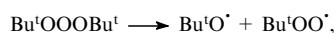
X = Me, Bu^t.

В работе⁸⁴ по расходу ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола) изучена кинетика радикального распада ди-*трет*-бутилтриоксида в CFCl₃ и CH₂Cl₂ (–20 ÷ 7°C) и определены активационные параметры распада:

CFCl₃ lg A = 14.8 ± 1.2 (с^{–1}) E_a = 90.4 ± 5.9 кДж·моль^{–1},
CH₂Cl₂ lg A = 14.1 ± 1.6 (с^{–1}) E_a = 84.1 ± 7.9 кДж·моль^{–1}.

Вероятность (e) выхода радикалов в объем при распаде ди-*трет*-бутилтриоксида практически не зависит от температуры и равна (90 ± 10)%.⁸⁴

В определенных условиях распад ROOR сопровождается хемиллюминесценцией (ХЛ) в видимой (350–650 нм) и ИК (1000–1300 нм) областях спектра.⁸⁵ В видимой области излучает возбужденное карбонильное соединение (для CH₂Cl₂ — это синглетно-возбужденный фосген), а в ИК-области — синглетный кислород ¹Δ_gO₂. Эмиттеры ХЛ образуются при рекомбинации пероксильных радикалов, возникающих при распаде ди-*трет*-бутилтриоксида, и вовлечении в радикально-цепной процесс растворителя.⁸⁶



Энергетического запаса последней реакции (~375 кДж·моль^{–1}) вполне достаточно для того, чтобы фосген или кислород (энергии возбуждения ~290 и 94 кДж·моль^{–1} соответственно) получались в возбужденном состоянии.⁸⁷ Хемиллюминесцентным методом определен выход возбуждения синглетного кислорода при распаде ди-*трет*-бутилтриоксида в CH₂Cl₂.⁸⁷ При –5.5°C выход достигает 22% в расчете на исходный триоксид, с увеличением температуры выход несколько уменьшается (18% при 5.0°C). Обрыв кинетических цепей при распаде ди-*трет*-бутилтриоксида в CH₂Cl₂ происходит преимущественно в перекрестной реакции рекомбинации пероксирадикалов.⁸⁶

Затухание хемиллюминесценции как в видимой, так и в ИК-области спектра происходит согласно кинетическому закону первого порядка с близкими константами скорости. Активационные параметры термораспада диалкилтриоксидов, полученные методом ХЛ (диапазон температур –20 ÷ 18°C), приведены в табл. 11.

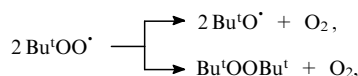
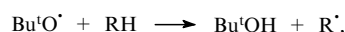
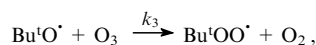
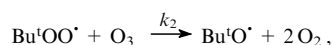
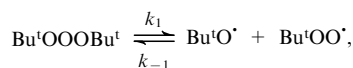
Константы скорости распада ди-*трет*-бутилтриоксида (при 0°C) в тетрагидрофуране (ε = 2.23) и нитрометане (ε = 38.6) составляют 0.6·10^{–3} и 9.7·10^{–3} с^{–1} соответственно (см.⁸⁸), т.е. с ростом полярности среды константы скорости распада увеличиваются. Следует отметить, что для ди-*трет*-бутилпероксида также наблюдается увеличение скорости распада с ростом полярности среды, однако эффект менее выражен. Например, при 125°C константы скорости распада Bu^tOOBu^t в кумоле (ε = 2.37) и ацетонитриле (ε = 37.5) равны 16.0·10^{–6} и 34.7·10^{–6} с^{–1} соответственно. Симметричное переходное состояние пероксида RO...OR в меньшей степени стабилизируется растворителем, чем несимметричное переходное состояние триоксида RO...OOR, поэтому зависимость энергии активации распада триоксида от полярности среды выражена в большей степени.

Таблица 11. Активационные параметры реакции распада диалкилтриоксидов ROOR в CH₂Cl₂, полученные методом хемиллюминесценции.

R	Метод ^a	lg A (с ^{–1})	E _a , кДж·моль ^{–1}	Ссылки
Bu ^t	IR	14.5 ± 2.2	87.0 ± 2.5	85
	Vis	14.5 ± 0.7	85.4 ± 3.8	86
EtMe ₂ C	IR	13.2 ± 1.0	80.3 ± 5.4	87
	Vis	16.3 ± 1.8	94.1 ± 9.6	87
PhMe ₂ C	IR	15.5 ± 0.9	92.0 ± 4.6	87
	Vis	15.0 ± 1.6	89.5 ± 8.2	87

^a Принятые обозначения: IR — инфракрасная спектроскопия, Vis — спектроскопия в видимой области.

Ди-*трет*-бутилтриоксид является эффективным инициатором цепного разложения озона в CFCl₃ (–23°C).⁸⁹ Расхождение O₃ происходит согласно кинетическому закону первого порядка с эффективной константой скорости k_{эфф}, линейно зависящей от [Bu^tOOBu^t]^{1/2}. Процесс описывается следующей схемой:



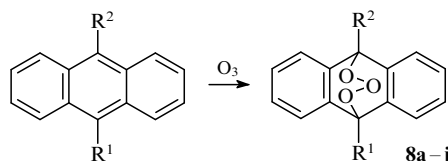
где RH = Bu^tOOBu^t и продукты его распада.

Обрыв кинетических цепей происходит в реакции перекрестной рекомбинации радикалов Bu^tO· и Bu^tOO· с регенерацией исходного триоксида, вклад реакций необратимого расходования *трет*-бутоксильного радикала и квадратичной гибели пероксирадикалов пренебрежимо мал. Вследствие этого концентрация триоксида в течение всего опыта (~10⁴ с) остается практически постоянной, что упрощает схему и позволяет получить следующее выражение для эффективной константы скорости реакции:

$$k_{\text{эфф}} = 2(Kk_2k_3[\text{Bu}^t\text{OOBu}^t])^{1/2},$$

где K = k₁/k_{–1}. Из линейной зависимости k_{эфф} от [Bu^tOOBu^t]^{1/2} рассчитано произведение констант скоростей реакций O₃ с алкоксильным и пероксильным радикалами и оценена величина k₃, которая оказалась равной ~1.7·10⁷ л·моль^{–1}·с^{–1} при –23°C.

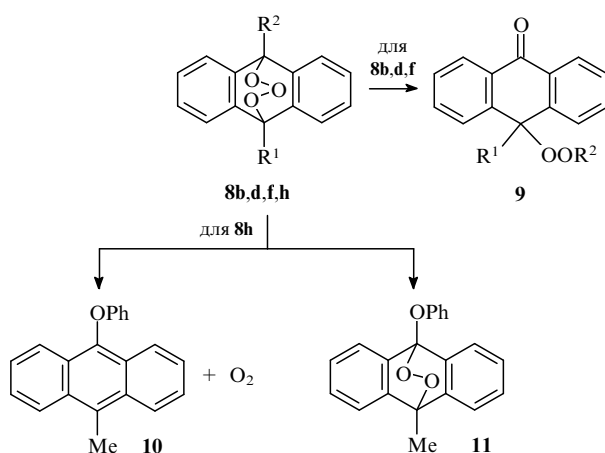
Трансаннулярные озониды (циклические аналоги диалкилтриоксидов) образуются при присоединении озона к антрацену и его 9,10-замещенным производным.^{90–94}



R¹ = H: R² = H (a), Me (b), Bu^t (c); R¹ = Me: R² = Me (d), Et (e), Bu^t (f), OMe (g), Ph (h), CH₂Ph (i); R¹ = R² = OMe (j).

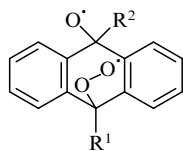
Природа заместителей R^1 и R^2 оказывает значительное влияние на стабильность трансаннулярных озонидов. Так, в работе⁹³ описано получение устойчивого при комнатной температуре озонида 9-(*трет*-бутил)-10-метилантрацена (**8f**). Его удалось выделить в кристаллическом виде и изучить строение методом рентгеноструктурного анализа. Распад озонида **8f** протекает согласно кинетическому закону первого порядка с активационными параметрами $\lg A = 14.6 \pm 0.3$ (с^{-1}) и $E_a = 119.7 \pm 2.1$ кДж·моль $^{-1}$. Значение энергии активации распада для этого озонида выше, чем для озонидов **8b** ($E_a = 105$ кДж·моль $^{-1}$)⁹² и **8c** ($E_a = 100$ кДж·моль $^{-1}$)⁹⁵, что свидетельствует о стабилизации трансаннулярных озонидов объемными алкильными заместителями. Интересно, что в случае *цис*-1,2,3-триоксоланов объемные заместители, наоборот, дестабилизируют структуру.

При нагревании озонидов **8b**, **8d** и **8f** происходит их изомеризация, приводящая практически количественно к 10-метил-10-(алкилперокси)-9-антрону (**9**).^{90, 91, 93}



Распад озонида **8h** сопровождается выделением молекулярного кислорода и сдвигом фенильного заместителя к атому кислорода, что приводит к 9-метил-10-феноксиянтрацену (**10**). В небольшом количестве при распаде озонида **8h** образуется эндопероксид **11**.

О радикальном характере распада трансаннулярных озонидов свидетельствуют опыты, проведенные в присутствии акцептора свободных радикалов — 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола.⁹⁴ Первичным актом реакции распада трансаннулярных озонидов, так же как и в случае диалкилтриоксидов, является селективный гомолиз одной из связей O—O.



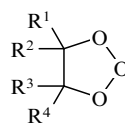
Попытки обнаружить образование синглетного кислорода при распаде озонида **8g** в присутствии циклогексена и 1,2-диметилциклогексена (акцепторов $^1\text{O}_2$) не увенчались успехом.⁹⁴

Данные о кинетических закономерностях термолита 1,2,3-триоксоланов (**12**) (первичных озонидов) сравнительно немногочисленны (табл. 12).

Таблица 12. Активационные параметры термораспада 1,2,3-триоксоланов.

Озонид	$\lg A$ (с^{-1})	E_a , кДж·моль $^{-1}$	Ссылки
<i>trans</i> - 12a	5.3	28.9	96
<i>trans</i> - 12b	8.4	39.7	96
<i>trans</i> - 12c	11	59.8	96
<i>cis</i> - 12b	—	< 13.8	96
<i>cis</i> - 12d (см. ^a)	—	—	97
12e (см. ^b)	14	37.7	97
12f	—	< 13.8	96
	—	33.5	96
	9	29.3	98

^a $\tau_{1/2} = 0.06$ с при -92°C ; ^b $\tau_{1/2} = 0.74$ с при -92°C .



12a–f

$R^1 = R^3 = \text{H}$; $R^2 = R^4 = \text{Et}$ (**a**), Pr^i (**b**), Bu^i (**c**), Me (**d**);

$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Me}$ (**e**); $R^1 = \text{Bu}^n$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ (**f**).

Их распад изучали как по изменению концентрации озонида методами ИК-⁹⁶ и ЯМР ^1H спектроскопии,⁹⁷ так и по накоплению продуктов превращения озонида.⁹⁸ Во всех случаях термолит 1,2,3-триоксоланов подчиняется кинетическому закону первого порядка.^{96–98}

При распаде первичных озонидов образуются карбонильное соединение $R^1R^2\text{C}=\text{O}$ и карбонилпероксид $R^3R^4\text{COO}$, существование последнего в жидкой фазе подтверждено спектральными наблюдениями.⁹⁹ Конечные продукты разложения — 1,2,4-триоксоланы, пероксиды и полимерные пероксиды — образуются в последующих реакциях молекул карбонилпероксида друг с другом, с карбонильными соединениями, а также с растворителем или специально введенными добавками.

Наиболее характерная реакция для всех рассмотренных триоксидов — гомолитическое расщепление связи O—O. Главное отличие триоксидов от пероксидов — температурная стабильность последних. Например, ди-*трет*-бутилтриоксид и ди-*трет*-бутилпероксид распадаются с одинаковой скоростью ($k = 1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) при температурах -40 и 120°C соответственно.

VII. Гидротриоксиды

Термолит гидротриоксидов ROOOH рассмотрен детально в недавно опубликованном обзоре¹⁰⁰, поэтому отметим лишь основные особенности этого процесса.

Распад ROOOH протекает по кинетическому закону первого порядка.^{101–110} Активационные параметры распада для некоторых гидротриоксидов приведены в табл. 13. Высокая склонность гидротриоксидов к гомоассоциации и комплексообразованию с растворителем обуславливает большой диапазон энергий активации и предэкспоненциальных множителей, взаимосвязанных по компенсационному закону. Константа скорости термического распада ROOOH растет с усилением электроноакцепторных свойств^{101–104} и полярности¹⁰⁵ заместителя R.

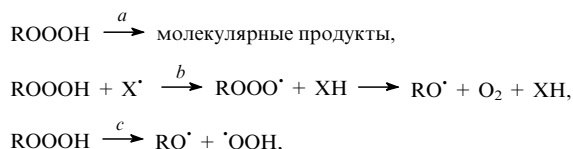
При термическом разложении гидротриоксидов часть O_2 выделяется в синглетном возбужденном состоянии. Кроме того, распад ряда гидротриоксидов сопровождается хемилюминесценцией в видимой области спектра, что свидетельствует об образовании в процессе термолита свободных радикалов.

Таблица 13. Кинетические параметры термического распада гидротриоксидов.

Гидротриоксид	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg A_0 (\text{с}^{-1})$	$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Ссылки
$\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})\text{OOOH}$	RH	$-38 \div -9$	11.5	69.5	106
$\text{PhMeC}(\text{OMe})\text{OOOH}$	Me_2CO	$-30 \div -10$	16.0	83.3	103
$\text{Me}_2\text{C}(\text{OPr}^i)\text{OOOH}$	RH	$-50 \div 30$	11.0	67.8	101
$\text{MeC}(\text{OMe})_2\text{OOOH}$	»	$-20 \div -10$	15.6	86.6	102
$\text{MeC}(\text{OEt})_2\text{OOOH}$	»	$-50 \div -10$	18.2	95.4	107
$\text{MeCH}(\text{OH})\text{OOOH}$	»	$-70 \div -30$	3.08	29.3	108
$\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{OOOH}$	»	$-30 \div 8$	7.93	56.1	105
$\text{PhMeC}(\text{OH})\text{OOOH}$	Me_2CO	$-35 \div -15$	13.4	70.7	103
Ph_3COOOH	CH_2Cl_2	$-2 \div 20$	9.0	55.6	54
$\text{EtMe}_2\text{COOOH}$	CH_2Cl_2	$7 \div 27$	11.5	77.8	54
$\text{PhMe}_2\text{SiOOOH}$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$-60 \div -20$	5.5	39.7	104
Bu_3SiOOOH	RH	$-70 \div -50$	6.84	25.1	109
HOOOH	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$-50 \div 10$	6.1	46.0	110

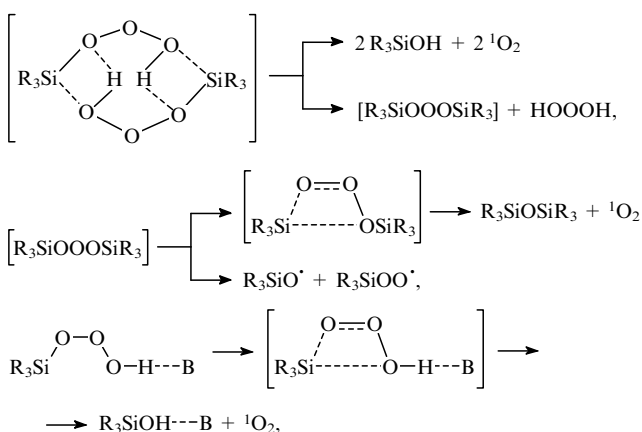
Примечание. RH — соединение, из которого получен соответствующий гидротриоксид.

Термический распад гидротриоксидов может протекать по следующим направлениям:



где $\text{X}^\bullet$ — любой радикал, покинувший клетку растворителя и обуславливающий индуцированное разложение ROOOH .

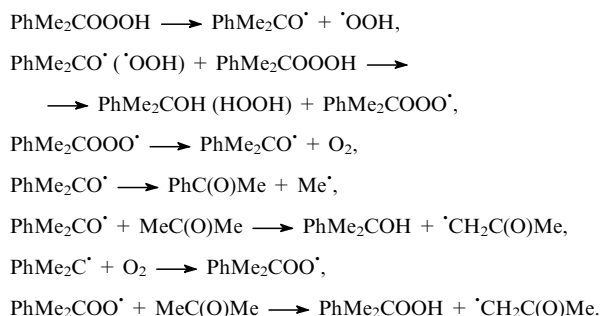
Первое направление (путь a) реализуется для силилгидротриоксидов. Механизм разложения этих соединений подробно изучен на примере диметилфенилсилгидротриоксида.¹⁰⁴ Кинетические и активационные параметры распада (большое отрицательное значение энтропии активации), значительный эффект заместителя, наблюдаемая зависимость скорости распада от полярности растворителя, а также отсутствие влияния радикального ингибитора (инола) на кинетику распада согласуются с преимущественно молекулярным (>90%) механизмом разложения силилгидротриоксидов.



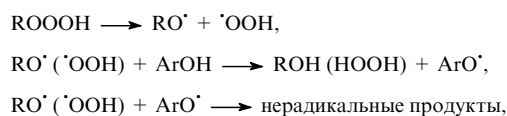
B — основание.

Индукционное свободными радикалами разложение ROOOH (путь b) наиболее отчетливо проявляется в случае кумилгидротриоксида.^{111, 112} Термический распад кумилгидротриоксида в ацетоне, характеризующийся $E_a = 66.9 \pm$

$0.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lg A = 10.4 \pm 0.1$, существенно замедляется в присутствии инола. При этом изменяются активационные параметры реакции: $E_a = 100.0 \pm 0.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\lg A = 16.4 \pm 0.1$. В отсутствие ингибитора продуктами реакции являются диметилфенилметанол (основной продукт), ацетофенон и изопропилфенилгидропероксид. Разложение протекает согласно следующей схеме:

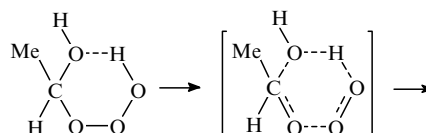


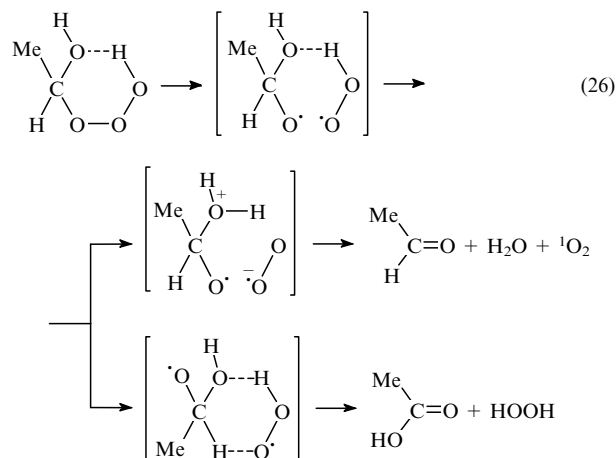
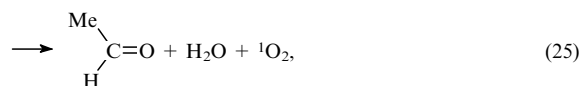
В присутствии инола (ArOH) индуцированное разложение подавляется и практически единственным органическим продуктом реакции является диметилфенилметанол.^{111, 112}



R = PhMe_2C .

В гидротриоксидах, производных спиртов, эфиров, ацеталей, содержащих дополнительный атом кислорода при атоме $\alpha\text{-C}$, возможно образование внутримолекулярной водородной связи. Это позволило предположить¹¹³ для таких соединений молекулярный путь распада (реакция (25)). Однако совокупность экспериментальных данных лучше согласуется с радикальным механизмом расщепления ROOOH , первой стадией которого является гомолиз связи $\text{RO}-\text{OOH}$ (реакция (26)) (расщепление ROOOH показано на примере α -гидротриоксизэтанола).





Самоассоциация ROOOH, а также образование межмолекулярных водородных связей обуславливают низкий выход радикалов из клетки растворителя.^{114, 115} Ниже перечислены некоторые факторы, определяющие направление распада ROOOH.¹⁰⁰

1. Природа атома, связанного с гидротриоксидной группой. В гидротриоксиде $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{XOOOH}$ связь $\text{X}-\text{O}$ тем полярнее, чем больше разность электроотрицательностей атомов X и O . Поэтому для силгидротриоксидов ($\text{X} = \text{Si}$) следует ожидать большего вклада молекулярного канала реакции, чем для C -гидротриоксидов.

2. Температура. Гидротриоксиды являются типичными пероксидными соединениями. Повышение температуры обуславливает относительный рост доли радикальных процессов, характеризующихся более высокими значениями энергий активации и предэкспоненциальных множителей. При низких температурах более вероятны процессы полярной перегруппировки без образования радикальных интермедиатов.

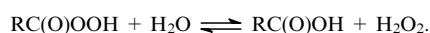
3. Растворитель. Полярные растворители ускоряют молекулярный распад ROOOH, тогда как на гомолиз $\text{O}-\text{O}$ связи природа растворителя влияет меньше.

4. Наличие атома кислорода в α -положении к гидротриоксидной группе. Для таких гидротриоксидов характерно образование внутримолекулярной водородной связи. Они распадаются радикальным нецепным путем.

VIII. Ацилпероксиды

1. Пероксикислоты

Пероксикарбоновые кислоты $\text{RC}(\text{O})\text{OOH}$ обладают высокой окислительной способностью и низкой термической стабильностью.^{6, 116} В растворах протекают различные реакции с участием пероксикислот, осложняющие собственно термолит. Так, в водных растворах происходит гидролиз, катализируемый минеральными кислотами:

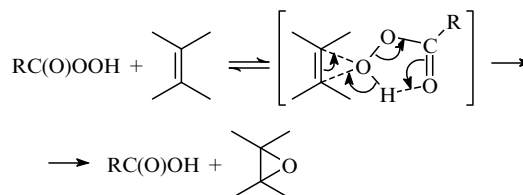


Некаталитический распад алифатических и ароматических пероксикислот в водных растворах описывается кинетическим уравнением второго порядка по пероксикислоте:^{117, 118}

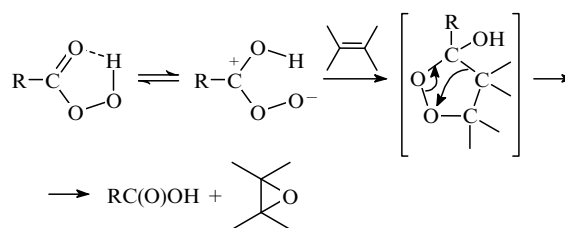
$$\frac{d[\text{RC}(\text{O})\text{OOH}]}{dt} = k_{\text{эфф}} [\text{RC}(\text{O})\text{OOH}]^2.$$

Зависимость $k_{\text{эфф}}$ от pH среды выражается кривой с максимумом при $\text{pH} \approx \text{p}K_a$ пероксикислоты.⁶

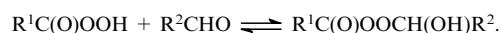
Олефины реагируют с пероксикислотами с образованием эпоксидов.^{119, 120}



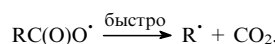
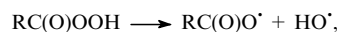
Наряду с циклическим согласованным механизмом эпексидирования предлагается схема 1,3-диполярного циклоприсоединения:¹²¹



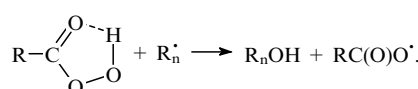
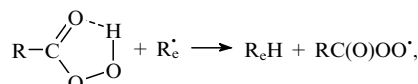
С альдегидами пероксикислоты образуют 1-гидрокси-пероксиды по обратимой реакции



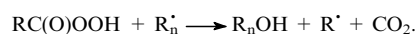
Кинетические закономерности термолит пероксикислот зависят от условий проведения процесса. Согласно данным работ^{122, 123}, термолит пероксикислот в растворе происходит по радикальному механизму:



Существенный вклад в процесс термолит пероксикислот вносят стадии индуцированного распада



Электрофильные радикалы $\text{R}_e^\bullet$ (кислородсодержащие) атакуют атом H и не реагируют с $\text{O}-\text{O}$ -связью. При этом образуются ацилпероксирадикалы. Нуклеофильные радикалы $\text{R}_n^\bullet$ (главным образом, алкильные) атакуют пероксидную группу с образованием спиртов R_nOH . Главным фактором, влияющим на направление радикального распада пероксикислот, является наличие или отсутствие в растворе кислорода. При наличии O_2 нуклеофильные радикалы $\text{R}_n^\bullet$ превращаются в электрофильные радикалы $\text{R}_n\text{OO}^\bullet$. В отсутствие кислорода нуклеофильные радикалы $\text{R}_n^\bullet$ могут реагировать с растворителем (если растворитель является донором атомов H) с образованием радикалов $\text{Sol}^\bullet$ или с пероксикислотой с образованием спирта R_nOH



Аналогично реагируют и радикалы $\text{Sol}^\bullet$.

На термостойкость пероксикислот также влияет природа самой кислоты. Так, в табл. 14 приведены данные, характеризующие влияние длины алифатической цепи на константу скорости распада пероксикислот.¹²⁴

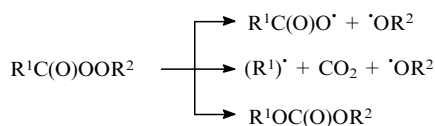
Таблица 14. Термолиз алифатических пероксикислот RC(O)OOH в метаноле при 25°C .¹²⁴

R	$k_1 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	R	$k_1 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$
n-C ₇ H ₁₅	1.75	n-C ₁₁ H ₂₃	2.35
n-C ₈ H ₁₇	2.23	n-C ₁₂ H ₂₅	1.75
n-C ₉ H ₁₉	2.93	n-C ₁₃ H ₂₇	1.75
n-C ₁₀ H ₂₁	1.60		

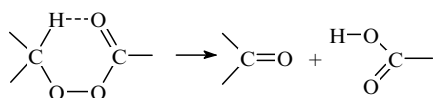
2. Пероксиэфиры и пероксикарбонаты

Термолизу пероксиэфиров посвящены обзоры^{125–130}. Основные особенности механизма их распада связаны с их асимметричностью и наличием ацильной группы, что обуславливает возможность конкуренции гомолитического и гетеролитического путей распада, а также реализации перегруппировок.

Термолиз пероксиэфиров в зависимости от их строения осуществляется с гомолизом одной или одновременно двух связей; пероксиэфир может также подвергаться перегруппировке.



Наличие α -водородных атомов обеспечивает возможность образования кетона и карбоновой кислоты в результате циклического перераспределения связей.



Бартлетт¹³⁰ предложил различать по механизму термического распада два типа пероксиэфиров $\text{R}^1\text{C(O)OOR}^2$: в пероксиэфирах первого типа радикал R^1 не может существовать в виде относительно стабильного свободного радикала; в пероксиэфирах второго типа возможна стабилизация радикалов R^1 благодаря делокализации неспаренного электрона.

К первому типу можно отнести такие пероксиэфиры, как *трет*-бутилпероксиацетат и пероксибензоат. Ко второму типу относятся, например, *трет*-бутилпероксифенилацетат и его производные и весьма нестабильные пероксиэфиры с $\text{R}^1 = \text{Ph}_3\text{C}$. Пероксиэфиры второго типа распадаются со значительно большей скоростью, чем пероксиэфиры первого типа. Их термолиз в основном протекает с одновременным разрывом двух связей: $\text{O}-\text{O}$ и $\text{R}-\text{C}$. Скорость распада пероксиэфиров, как правило, тем ниже, чем сильнее исходная карбоновая кислота.

Используя полумпирическую параболическую модель бимолекулярной реакции,^{131–133} модифицированную для расчетов кинетических и термодинамических параметров реакций распада молекул на радикалы с одновременным разрывом нескольких связей, Денисов^{131, 132} и Покидова¹³³ определили эти параметры для ряда пероксиэфиров, предположительно распадающихся с одновременным разрывом связей $\text{R}-\text{C}$ и $\text{O}-\text{O}$. Авторы показали также, что по структуре реакционного центра согласованный распад близок к реакциям присоединения углеродцентрированных радикалов к карбонильной группе и кислородцентрированных радикалов к алкенам.

Сравнение скоростей распада диалкилпероксидов, пероксиэфиров и диацилпероксидов показывает, что наличие у

α -углерода карбонильной группы облегчает разрыв связи $\text{O}-\text{O}$ благодаря сопряжению образующейся свободной валентности с группой $\text{C}=\text{O}$. В целом влияние заместителей в исходном пероксиде на процесс термолиза весьма разнообразно. Введение в ацильную часть винильных, фенильных и алкильных групп вызывает резкое ускорение распада. Это связано не только с индукционным влиянием заместителей, но и с изменением механизма распада: вместо разрыва одной $\text{O}-\text{O}$ -связи происходит фрагментация с одновременным разрывом двух связей в результате ослабления связи $\text{R}-\text{C(O)}$ уже в переходном состоянии и стабилизации радикала R^1 вследствие мезомерного и гиперконъюгационного влияния заместителей. Влияние на гомолитический распад пероксиэфиров $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CC(O)OOBu}^t$ размера алкильных заместителей иллюстрируют данные, приведенные в табл. 15.¹³⁴ При этом, очевидно, следует учитывать как стерическое напряжение в пероксиэфире, создаваемое заместителями R^1-R^3 , так и индуктивные эффекты.

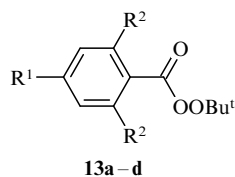
Таблица 15. Кинетические параметры термолиза $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CC(O)OOBu}^t$ в этилбензоле при 60°C .¹³⁴

R ¹	R ²	R ³	k_1 (относительная)
Me	Me	Me	1.0
Me	Me	Et	1.29
Me	Me	n-C ₈ H ₁₇	1.73
Me	Me	Bu ⁱ	2.30
Et	Et	Et	3.19
Et	Et	Pr ⁱ	6.50
Me	Me	Bu ^t	3.40
Me	Me	Bu ^t CH ₂	2.60
Pr ⁱ	Pr ⁱ	Pr ⁱ	32

Введение *орто*-заместителей в фенильную группу пероксисбензоатов **13** приводит к дестабилизации основного состояния за счет поворота карбоксильной группы и выведения ее из сопряжения с ароматическим кольцом. Это приводит к резкому ускорению распада пероксидов **13c,d** (табл. 16).¹³⁵

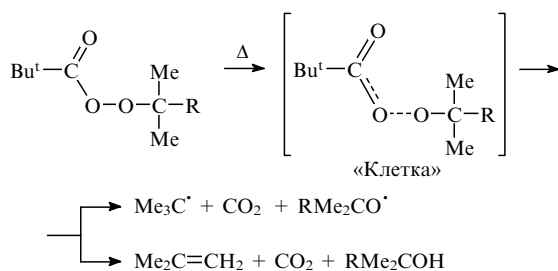
Таблица 16. Кинетические и термодинамические параметры распада пероксисбензоатов **13a–d**.¹³⁵

Пероксид 13	R ¹	R ²	$k_1, \text{с}^{-1}$ (при 100°C в кумоле)	$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹
a	H	H	$9.7 \cdot 10^{-6}$	142.3
b	Me	H	$1.2 \cdot 10^{-5}$	134.7
c	Me	Me	$1.1 \cdot 10^{-4}$	133.5
d	Bu ^t	Bu ^t	$2.8 \cdot 10^{-4}$	137.7



$R^1 = R^2 = H$ (**a**); $R^1 = Me$; $R^2 = H$ (**b**), **c**); $R^1 = R^2 = Bu^t$ (**d**).

Следует отметить, что пероксиацетат распадается в несколько раз медленнее, чем пероксибензоаты. При термоллизе *трет*-алкилпероксипивалатов в клетке растворителя^{136–138} в результате согласованного разрыва двух связей в эквивалентных количествах генерируются *трет*-бутильные и *трет*-алкоксильные радикалы.



$R = Me, Et, Pr, Pr^i, Bu^t, PhCH_2$.

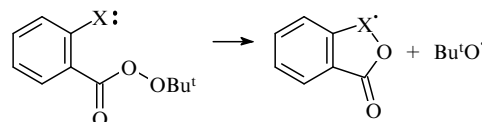
При этом продукты реакции отвечают почти количественному β -расщеплению до алкильного и алкоксильного радикалов и CO_2 .

Переход от простого разрыва связи $O-O$ к механизму распада с одновременным разрывом $O-O$ и декарбоксилированием приводит к параллельному снижению и энтальпии, и энтропии активации.

При термоллизе пероксиэфиров, меченных в карбонильной группе изотопом ^{18}O , обратная рекомбинация радикала $RC(O)O\cdot$ в «клетке» приводит к усреднению распределения метки между карбонильным и пероксидным кислородными атомами. Рост вязкости растворителя способствует обратной рекомбинации и увеличению степени усреднения содержания этой метки. Вторичный изотопный эффект (k^H/k^D) при термическом распаде *трет*-бутилпероксиацетата равен единице,¹³⁹ что указывает на несинхронный разрыв связей при распаде этого пероксида. В то же время для *трет*-бутил-*n*-метилфенилпероксиацетата и его производных величина изотопного эффекта заметно больше единицы (1.03–1.06 на

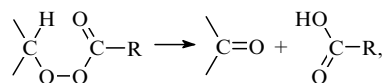
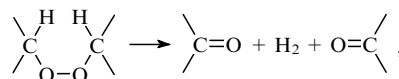
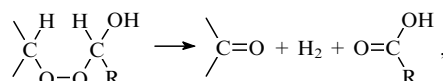
один атом $H(D)$), что, несомненно, свидетельствует о синхронном механизме распада этих пероксиэфиров.^{139–142}

Влияние заместителей, способных непосредственно взаимодействовать с пероксидной группой и ускорять гомолиз пероксидной связи, иллюстрирует табл. 17.¹⁴³ Перечисленные в этой таблице группы X , находящиеся в *орто*-положении бензольного кольца *трет*-бутилпероксибензоатов, благодаря наличию неподеленной электронной пары образуют относительно стабильные радикалы в результате разрыва $O-O$ -связи.



Мартин¹⁴³ назвал такое влияние заместителя «анхимерным ускорением». Очевидно, что аналогичное влияние эти заместители оказывают и на распад диацетилпероксидов.

Наличие у α -углеродного атома связи $C-H$ обеспечивает пероксиэфирам возможность распада по схеме, которая реализуется для пероксидов разных типов.¹⁴⁴

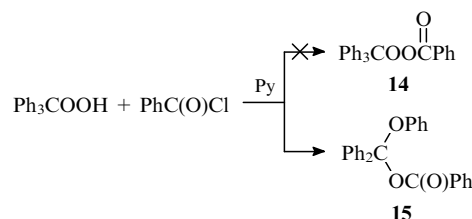


$R = H, Alk, Ar$.

Благодаря такому согласованному механизму различные пероксиэфиры в растворе распадаются с образованием карбоновых кислот и альдегидов или кетонов.

Термоллиз первичных (*n*-бутил- и изобутил-) и вторичных (*втор*-бутил- и циклогексил-) пероксиацетатов в жидкой фазе приводит в результате согласованного шестичленного механизма распада (см. выше) к карбоновой кислоте и карбонильному соединению. Те же пероксиэфиры при термическом распаде в газовой фазе образуют продукты, соответствующие простому разложению с первоначальным разрывом одной $O-O$ -связи. Таким образом, растворитель способствует реализации нерадикального согласованного механизма термоллиза первичных и вторичных пероксиэфиров.

Наряду с гомолизом для пероксиэфиров возможен и гетеролитический путь распада. Еще в 1931 г. Виланд и Майер вместо тритилпероксибензоата (**14**) получили α -феноксизфир (**15**):¹⁴⁵



Эта перегруппировка получила имя Криге.¹⁴⁶ В табл. 18 приведены кинетические параметры реакций изомеризации (*a*, *b*) и гомолиза (*c*) различных третичных пероксибензоатов.^{5, 127}

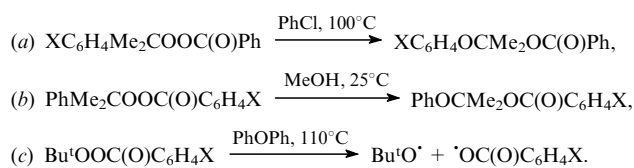
Таблица 17. Кинетические и термодинамические параметры распада *трет*-бутилперокси-*o*- X -бензоатов в хлорбензоле.¹⁴³

X	k (относительная) при 60°C	$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
PhS	$2.8 \cdot 10^4$	96.2	-14.2
MeS	$1.8 \cdot 10^4$	94.6	-23.0
PhS(O)	73	12.3	18.8
Ph ₂ C=CH	67	110	-20.9
I	54	117	-2.9
Bu ^t	3.8	143.1	52.3
MeS(O) ₂	0.4 ^a	159	39.7
PhC≡C	1.8	148.1	62.8
H	1.0	142.7	41.8

^a Относительно H при 120°C.

Таблица 18. Кинетика распада пероксиэфиров в растворе.

Тип реакции	<i>p</i> -X	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg A (\text{с}^{-1})$
<i>a</i>	H	5.8	115	12.94
	Cl	1.92	121	13.28
	Br	2.68	119	13.19
	NO ₂	0.945	129	14.09
<i>b</i>	H	26	90	14.14
	Me	19	83	12.80
	Br	70	87	14.05
	NO ₂	282	84	13.15
<i>c</i>	H	0.28	156	16.85
	Me	0.32	151	16.11
	Cl	0.16	164	17.66
	NO ₂	0.16	172	18.22

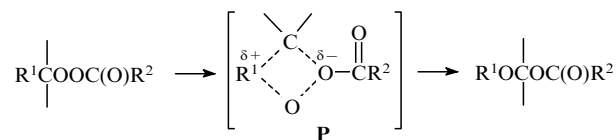


Гетеролиз пероксидной связи под влиянием антибатно действующих соседних групп сопровождается миграцией углеводородного радикала от атома углерода к атому кислорода. Гетеролитической перегруппировке со стороны гидропероксидной части способствуют аралкильные, декалильные, 1,3,3-триалкилциклогексильные и другие группы, а со стороны эфирной части — фрагменты сильных карбоновых кислот (трифторуксусной, трихлоруксусной, *n*-нитробензойной и др.). Во многих случаях гетеролиз и гомолиз

Таблица 19. Эффективные кинетические характеристики термолитического распада пероксидов в разбавленных бензольных растворах.

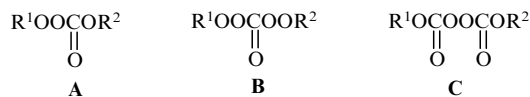
Пероксид	$T, \text{соответствующая } \tau_{1/2}, ^\circ\text{C}$		$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	1 мин	1 ч	
Ацетилпероксиизопропилкарбонат	110	90	122.9
Ацетилперокси-2-этилгексилкарбонат	110	90	122.9
Бензоилпероксиизопропилкарбонат	112	90	127.6
Диизопропилпероксидкарбонат	102	47	112
<i>трет</i> -Бутилпероксиизопропилкарбонат	165	102	137.3
<i>трет</i> -Бутилперокси-2-этилгексилкарбонат	164	99	144.5
<i>трет</i> -Бутилпероксиоктадецилкарбонат	170	104	139.2
<i>трет</i> -Бутилпероксициклогексилкарбонат	160	103	136.2
<i>трет</i> -Бутилпероксибензоилкарбонат	164	109	142.0
<i>трет</i> -Бутилперокси-2-феноксиэтилкарбонат	167	101	137.3
Бензоилпероксид	133	72	126
<i>трет</i> -Бутилпероксибензоат	166	105	143
Ди- <i>трет</i> -бутилпероксид	193	126	152

являются конкурирующими путями распада пероксиэфиров. Процесс гетеролиза ускоряется с ростом ионизирующей способности среды и при наличии кислотных или основных катализаторов. Согласно Яблокову,¹²⁷ гетеролитическая перегруппировка протекает через образование циклического комплекса **P**.



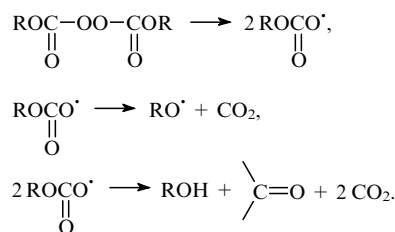
Разделение зарядов не достигает состояния свободных ионов или контактных ионных пар, о чем свидетельствуют сохранение метки ¹⁸O в карбонильной группе и отсутствие перетерификации при перегруппировке (анион пероксиэфира не обменивается на анион соли).

Органические пероксидные производные угольной кислоты (пероксикарбонаты) подразделяются на три основные группы — монопероксикарбонаты (**A**), дипероксикарбонаты (**B**) и пероксидкарбонаты (**C**).



Все эти соединения «перегружены» атомами кислорода и поэтому весьма нестабильны, что видно из данных табл. 19, в которой для сравнения приведены также эффективные кинетические характеристики пероксидов других типов. Низкая стабильность пероксикарбонатов проявляется и в большом вкладе индуцированного разложения в суммарный процесс распада.

Симметричные пероксидкарбонаты распадаются по простой схеме с первоначальным разрывом связи O—O и последующим быстрым декарбоксилированием ацилоксирадикалов.



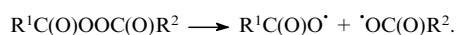
Проведение термолитического распада дициклогексилпероксидкарбоната под давлением 0.1–500 МПа^{147, 148} подтвердило, что первой стадией является разрыв О—О-связи с образованием оксикарбоксирадикалов. Объемные эффекты активации в бензоле, толуоле и ацетонитриле одинаково высоки и равны $11 \pm 0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, что авторы объясняют изменением соотношения скоростей процессов диффузии и рекомбинации в клетке растворителя и считают доводом в пользу механизма с разрывом одной О—О-связи на первой стадии распада.

Подробное обсуждение термолитического распада пероксикарбонатов можно найти в работах^{10, 149}.

3. Диацилпероксиды

Разложение диацилпероксидов при нагревании в растворе было предметом широких исследований, приведших к расшифровке продуктов и определению механизма и кинетических закономерностей этого процесса. Термолитический распад таких пероксидов осуществляется по двум основным конкурирующим путям с радикальным и нерадикальным механизмами.

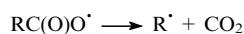
Гомолитический распад начинается с разрыва О—О-связи



Клетка растворителя, удерживая радикалы в виде радикальной пары, способствует их рекомбинации. Поэтому при наличии изотопной метки кислорода карбонила при неполном разложении пероксида в нем обнаруживается усреднение распределения метки в результате обмена в радикале



Затем следует декарбоксилирование



и дальнейшие реакции радикалов между собой и с растворителем.

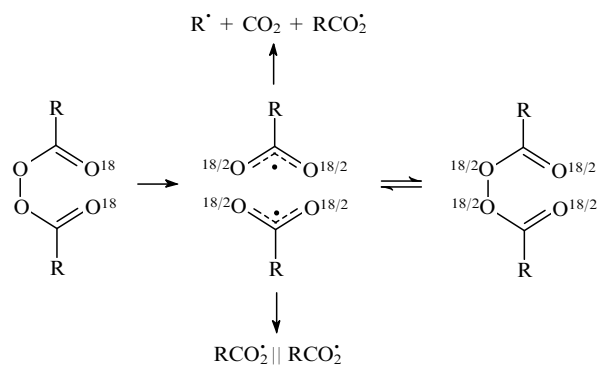
Усреднение метки ^{18}O по карбонильному кислородному атому в исходном диацилпероксиде при частичном термолитическом расходе этого пероксида служит прямым доказательством первоначального образования тесной радикальной пары. Это подтверждают следующие факты.^{150, 151}

1. Скорость термолитического распада циклопропанкарбонилпероксида снижается с увеличением вязкости растворителя, в то время как скорость усреднения метки ^{18}O уменьшается в существенно меньшей степени.

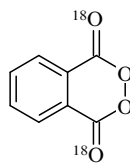
2. Энтальпия активации разложения этого пероксида на 8.4–11.7 кДж·моль^{–1} больше, чем энтальпия активации процесса усреднения содержания ^{18}O в CCl_4 . Энтропия активации усреднения ^{18}O — малая, но положительная величина, в отличие от большой отрицательной величины энтропии активации обычных согласованных сигматропных перегруппировок.

3. Замещение циклопропильной группы на фенильную замедляет скорость усреднения метки.

Таким образом, механизм усреднения изотопной метки описывается следующей схемой:



Интересно, что в циклическом фталоилпероксиде



усреднение изотопной метки в растворе при 80°C происходит в 40 раз быстрее, чем идет его разложение.¹⁵¹

Квантово-химические исследования (B3LYP-расчеты) формилпероксида¹⁵² подтверждают описанный выше механизм усреднения метки карбонильной группы, включающий образование σ -ацилоксирадикальной пары.

Для ацилпероксидов характерен высокий вклад индуцированного разложения в общую скорость их термолитического распада в растворе.^{153–155} Например, для бензоилпероксида индуцированный распад включает следующие стадии:

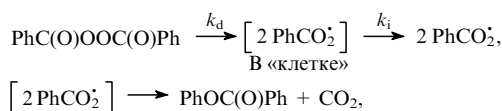
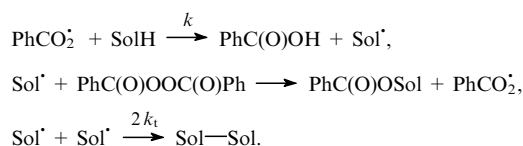


Таблица 20. Кинетические параметры бимолекулярных реакций радикалов $\text{Me}^{\bullet}$, $(\text{Bu}^t)^{\bullet}$ и $\text{PhCH}_2^{\bullet}$ с некоторыми пероксидами при 80°C.

Пероксид	E_a , кДж·моль ^{–1}			k_1 , л·моль ^{–1} ·с ^{–1}		
	$\text{Me}^{\bullet}$	$(\text{Bu}^t)^{\bullet}$	$\text{PhCH}_2^{\bullet}$	$\text{Me}^{\bullet}$	$(\text{Bu}^t)^{\bullet}$	$\text{PhCH}_2^{\bullet}$
H_2O_2	36.7	33.6	48.6	$1.51 \cdot 10^4$	$1.31 \cdot 10^4$	$3.14 \cdot 10^2$
Bu^tOOH	27.5	24.8	37.9	$7.76 \cdot 10^4$	$1.96 \cdot 10^5$	$2.17 \cdot 10^3$
$[\text{MeC}(\text{O})\text{O}]_2$	37.3	39.8	48.0	$5.40 \cdot 10^3$	$2.40 \cdot 10^3$	$1.40 \cdot 10^2$
$[\text{PhC}(\text{O})\text{O}]_2$	38.7	41.1	49.6	$3.30 \cdot 10^3$	$1.50 \cdot 10^3$	78.0
Bu^tOOBu^t	50	56	—	68	8.6	—



Выражение для скорости реакции имеет вид

$$W = k_d[\text{PhC(O)OOC(O)Ph}] + k_{\text{ind}}[\text{PhC(O)OOC(O)Ph}]^{3/2},$$

где $k_{\text{ind}} = k k_i^{1/2} (2k_t)^{-1/2}$ и $k_i = 2ek_d$, e — доля радикалов, выходящих из «клетки» в объем.

В работе¹⁵⁴ с использованием параболической модели бимолекулярной реакции были вычислены кинетические параметры реакции радикалов $\text{Me}^\bullet$, $(\text{Bu}^\bullet)$, $\text{PhCH}_2^\bullet$ с различными пероксидами (табл. 20).

В спиртах $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHON}$ цепной распад пероксида бензоила ускоряется в десятки раз в результате вклада реакции радикалов $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}^\bullet\text{OH}$ с пероксидом. Этот процесс также был изучен с использованием параболической модели для бимолекулярных реакций.^{155, 156}

Образование сложного эфира RC(O)OR из пероксидов ацетила и бензоила происходит в результате реакций рекомбинации $\text{R}^\bullet$ и $\text{RC(O)O}^\bullet$.

Объем активации $\Delta V^\ddagger$ (изменение объема молекулы при образовании активированного комплекса) при разрыве одной связи равен приблизительно $10 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, а при согласованном разрыве двух связей — $2-5 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹¹). Для различных диацилпероксидов величины $\Delta V^\ddagger$ колеблются в интервале от 2 до $5 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при термоллизе без перегруппировки. Например, определены следующие объемы активации термоллиза:^{157, 158}

Пероксид	$\Delta V^\ddagger$, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
Бис(3,5,5-триметилгексаноил)пероксид	2–3
Диоктаноилпероксид	2–3
Дибензоилпероксид	1–2

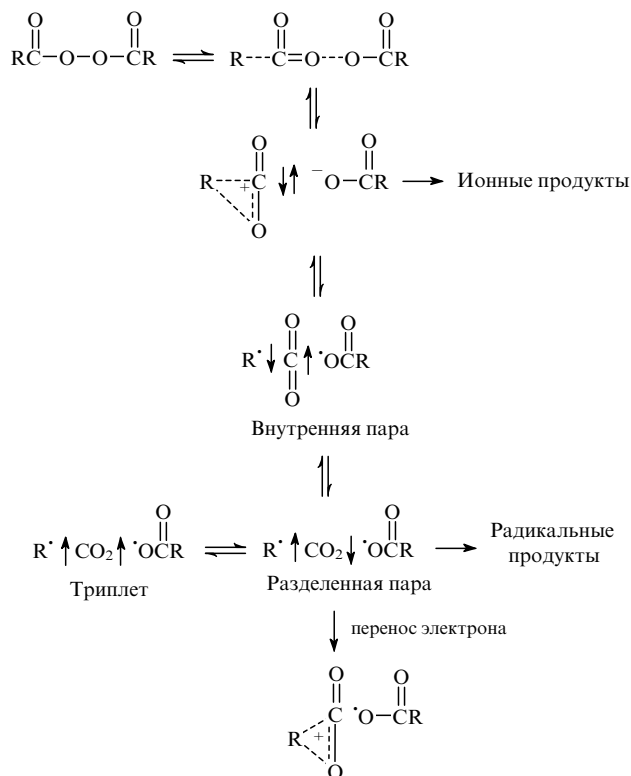
Асимметричное строение диацилпероксидов и полярные растворители способствуют реализации нерадикальных путей распада таких пероксидов, в том числе по ионному и согласованному механизмам с образованием сложных эфиров.

Образование сложного эфира ArC(O)OC(O)OAlk при термоллизе ArC(O)OOC(O)Alk в результате согласованной перегруппировки с карбоксиинверсией впервые наблюдал Лефлер.^{159, 160} При этом алкильная группа мигрирует к электронодефицитному атому кислорода, и происходит почти полная инверсия конфигурации мигрирующей группы. Перераспределение метки ^{18}O между карбонильным и пероксидным кислородными атомами в этом случае незначительное (или вообще отсутствует).^{161–170} Карбоксиинверсия ускоряется брёнстедовскими и льюисовскими кислотами.

Карбоксиинверсия происходит с большим отрицательным объемом активации и более низкими энергией и энтропией активации, чем простой радикальный распад.¹⁶⁷ Ионный характер реакции подтверждается сильной зависимостью скорости распада от изменений электронодонорных или электроноакцепторных свойств арильной и алкильной групп.

Другой особенностью этого пути разложения диацилпероксидов является образование соединения RSol в результате реакции радикалов с растворителем и образование продуктов рекомбинации и диспропорционирования ArR , RH и ArC(O)OR . Уоллинг^{165–167} на основании анализа кинетики и состава продуктов распада предположил, что и

радикальный, и ионный пути осуществляются через одну скоростьопределяющую стадию по следующей схеме:

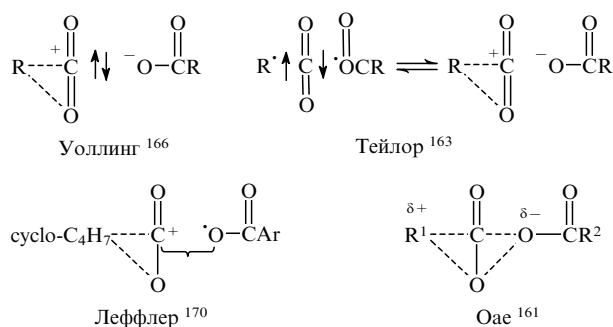


Эта схема включает стадии взаимодействия и диспропорционирования радикалов. Такой механизм был подтвержден изучением химической поляризации ядер (ХПЯ), которую наблюдали в продуктах перегруппировки, образующихся в процессе разложения *трет*-бутилацетил-*м*-хлорбензоилпероксида.

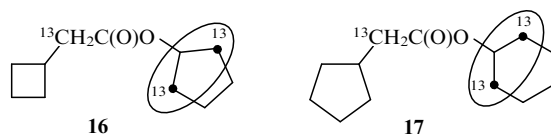
Образование сложного эфира из диацилпероксида $(\text{PhMe}_2\text{CCH}_2\text{COO})_2$ в результате перегруппировки (на поверхности силикагеля) также объясняли электронным переносом в неofilкарбонилосирадикальной паре $\{\text{PhMe}_2\text{C} - \text{CH}_2\text{C(O)O}^\bullet \text{OC(O)CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}\}$.¹⁷¹ Показано, что при проведении данной реакции на поверхности силикагеля ее скорость существенно увеличивается по сравнению со скоростью в растворе. Продукты распада $(\text{PhMe}_2\text{CCH}_2\text{COO})_2$ в растворе и на поверхности силикагеля также различаются. Так, во втором случае практически не образуются алканы.

В то же время Тейлор¹⁶³ считал, что использовать механизм электронного переноса для объяснения результатов термического распада циклопропилацетилциклобутанкарбонилпероксида и 4-пентаноил-*м*-хлорбензоилпероксида нельзя. В работе¹⁶⁴ были приведены доводы в пользу образования интермедиата типа ионной пары при разложении пероксида с группой R , способной к образованию стабильного катиона. При этом аргументом против образования радикальной пары служила небольшая величина ХПЯ (или полное ее отсутствие) в изученных системах. Однако авторы работы¹⁶² считали, что поляризованные сигналы часто трудно детектировать в сложных образцах, а наблюдаемая величина ХПЯ сильно зависит от относительной скорости реакции и релаксации спинов.

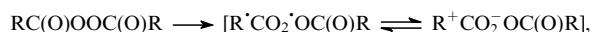
Таким образом, разными группами исследователей были предложены разные структуры образующегося на первой стадии промежуточного соединения.



Следует отметить также работы ^{172–174}, в которых на примере термолитического разложения циклоалканонил- и циклоалкилацетилпероксидов в бензоле и смеси бензола с CHBr_3 наблюдалась химическая поляризация ядер в продуктах распада, что свидетельствует о радикальном механизме их образования. Химическая поляризация ядер наблюдается только в тех случаях, когда образуются сравнительно долгоживущие радикалы (метил, циклопропил) или радикалы, стабилизированные π -связью. В остальных пероксидных ХПЯ не обнаружена, что свидетельствует либо о нерадикальном механизме распада, либо об образовании при распаде пероксидов только короткоживущих в «клетке» радикалов (менее 10^{-10} с). При термолитическом разложении циклобутил- и циклопентил-ацетилпероксидов образуются сложные эфиры **16** и **17** соответственно. Авторы с помощью метки ^{13}C установили, что происходит скелетная перегруппировка при отсутствии гидридных переходов.



Отсутствие гидридных переходов указывает на образование в переходном состоянии ион-радикальной пары, в которой частицы карбоксильного типа претерпевают скелетную перегруппировку



$\text{R} = \text{cyclo-C}_4\text{H}_7\text{CH}_2, \text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{CH}_2$.

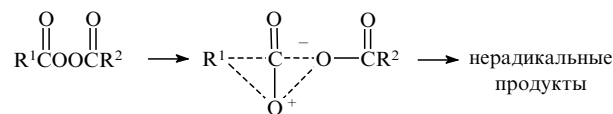
Однако энергия и время жизни этих частиц не достаточны для осуществления гидридных переходов.

Изучение ряда несимметричных диацетилпероксидов ^{175–177} показало, что в случае электронодонорных и(или) полярных заместителей термолитический разложение в неполярных растворителях идет по радикальному пути и приводит к образованию ацилалкилкарбонатов, алкенов, карбоновых кислот и(или) сложных эфиров.

Таблица 21. Выход вторичных спиртов при распаде декансульфопероксикислоты в *n*-декане, насыщенном кислородом, при 50°C.

$c_0 \cdot 10^2$, моль · л ⁻¹	$\Delta c \cdot 10^2$, моль · л ⁻¹	$[\text{sec-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}] \cdot 10^2$, моль · л ⁻¹	$[\text{sec-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}]/\Delta c$, %
0.82	0.77	0.58	75
2.6	2.6	1.5	57
6.5	6.5	2.3	35
7.6	7.5	2.0	27
11.0	11.0	2.4	22

Доля гетеролитических процессов растет с увеличением стабилизации отрицательного заряда, возникающего в переходном состоянии.



Вклад гомолитического процесса в термический распад диацетилпероксидов хорошо коррелирует с энергией диссоциации связи $\text{R}-\text{H}$, характеризующей стабильность радикала R .

Анализ эффекта химической поляризации ядер ^1H и ^{13}C в продуктах термолитического разложения таких пероксидов в CCl_4 показал, что с ростом температуры доля вторичных процессов вне клетки растворителя снижается.

IX. Сульфонилпероксиды

1. Алкансульфопероксикислоты

Термический распад декансульфопероксикислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_2\text{OOH}$ ($\text{R}^1\text{SO}_2\text{OOH}$) в *n*-декане (R^2H) в атмосфере Ar приводит к количественному образованию $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_2\text{OH}$ ($\text{R}^1\text{SO}_2\text{OH}$) и относительно высокому выходу спиртов $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ (R^2OH) (кетоны и H_2O образуются в следовых количествах).¹⁷⁹

По данным хромато-масс-спектрометрии при распаде декансульфопероксикислоты образуется смесь первичных и вторичных спиртов, причем *n*-деканол в заметных количествах не накапливается, а соотношение образующихся 2-, 3-, 4- и 5-деканолов близко к статистическому (1.2 : 1.0 : 1.2 : 1.15). С увеличением начальной концентрации (c_0) пероксикислоты суммарный выход втор-деканолов на израсходованную пероксикислоту уменьшается (табл. 21). Выход спиртов практически не зависит от природы барботируемого газа (O_2 или Ar). Эти результаты свидетельствуют об эффективности сульфопероксикислоты как окислителя, позволяющего осуществлять окислительную функционализацию даже неактивированных $\text{C}-\text{H}$ связей органических соединений.¹⁸⁰

Кетоны накапливаются в значительно меньших количествах, чем спирты (их выход составляет ~0.6–0.7% от выхода спиртов), поскольку кетоны достаточно быстро реагируют с пероксикислотой. Так, при 50°C в *n*-декане эффективная константа скорости реакции декансульфопероксикислоты с метилэтилкетонем равна $0.5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹⁸¹). Действительно, декансульфопероксикислота является исключительно эффективным окислителем кетонов в реакции Байера – Виллигера.^{182–184}

Термолитический распад декансульфопероксикислоты осложнен ее реакцией с растворителем, а также гомоассоциацией. В результате скорость термораспада зависит от условий проведения реакции, в первую очередь от концентрации сульфопероксикислоты. По этой причине в работе ¹⁷⁹ кинетику термического распада сульфопероксикислоты формально характеризовали эффективной константой скорости первого порядка. С ростом температуры и начальной концентрации пероксикислоты (c_0) $k_{\text{эфф}}$ увеличивается.

Замена *n*-декана на CCl_4 приводит к значительному снижению скорости распада. Так, при 70°C и $c_0 = 0.07 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ период полураспада декансульфопероксикислоты в *n*-декане и CCl_4 составляет 4 и 33 мин соответственно.

Ряд экспериментальных фактов указывает на образование свободных радикалов при термолитическом расходе сульфопероксикислот.

1. Термический распад в системе $\text{R}^1\text{SO}_2\text{OOH}-\text{R}^2\text{H}-\text{O}_2$ сопровождается поглощением кислорода.

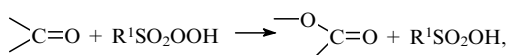
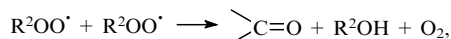
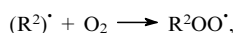
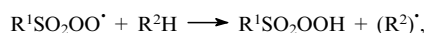
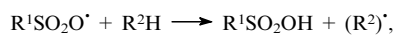
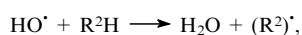
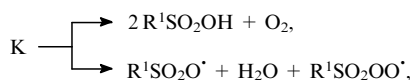
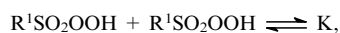
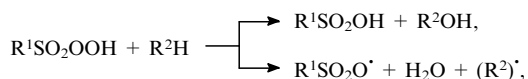
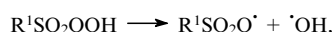
Таблица 22. Зависимость активационных параметров распада ацетилциклогексилсульфонилпероксида от природы растворителя.¹⁸⁶

Растворитель	lgA (с ⁻¹)	E _a , кДж·моль ⁻¹
n-C ₁₀ H ₂₂	16.2	123
cyclo-C ₆ H ₁₂	14.0	101
CCl ₄	16.5	127
PhH	14.5	114
PhMe	13.8	108
PhEt	13.1	104
PhPr ⁱ	14.7	115
MeCN	15.8	126
EtOH	12.5	103
Pr ⁱ OH	14.0	113

2. Разложение R¹SO₂OOH в атмосфере аргона протекает с заметно более высокой скоростью, чем в присутствии кислорода. Например, при c₀ = 9·10⁻³ моль·л⁻¹ начальные скорости распада сульфопероксикислоты в атмосфере O₂ и Ar составляют соответственно 1.3·10⁻⁵ и 4·10⁻⁶ с⁻¹. Скорость реакции в атмосфере аргона снижается по мере протекания реакции, и при 60%-ной конверсии R¹SO₂OOH скорости разложения в Ar и O₂ выравниваются.

3. Распад пероксикислоты в системе R¹SO₂OOH–R²H–Ar в присутствии акцептора свободных радикалов (2,2,6,6-тетрамил-4-гидрокси-1-пиперидин-N-оксида) протекает с той же скоростью, что и в системе R¹SO₂OOH–R²H–O₂.

Обобщая экспериментальные данные, авторы работ^{179,181} предложили следующий механизм термического распада алкансульфопероксикислот R¹SO₂OOH в растворе R²H в атмосфере O₂:



где K — комплекс из двух молекул сульфопероксикислоты.

По своему окислительному воздействию алкансульфопероксикислоты не уступают, а во многих аспектах и превосходят такой мощный окислитель, как трифторпероксуксусная кислота.

2. Ацетилциклогексилсульфонилпероксид

Среди производных сульфопероксикислот наибольший интерес представляет ацетилциклогексилсульфонилпероксид — cyclo-C₆H₁₁SO₂OOC(O)Me (АЦСП), который нашел применение в промышленности.

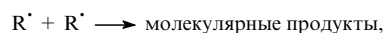
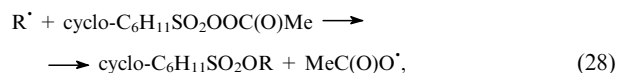
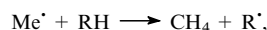
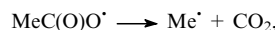
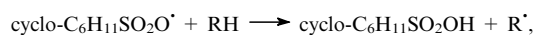
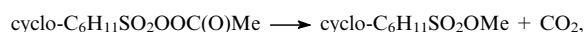
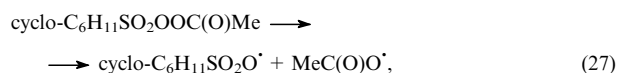
Высокая доля радикальных процессов при термолитизе АЦСП подтверждается наблюдением хемилюминесценции, сопровождающей его распад.¹⁸⁵ Однако если в атмосфере O₂ спектральный состав свечения (максимумы при 400–440 и 500–540 нм) позволяет предположить образование триплетных возбужденных карбонильных групп в качестве эмиттеров ХЛ, то в инертной атмосфере ситуация менее очевидна. Интенсивность ХЛ снижается в соответствии с расходом АЦСП. Спектр ХЛ имеет четкий максимум при 580–600 нм, а также еще два сигнала меньшей интенсивности с максимумами около 650 и 690 нм. Добавление к раствору АЦСП ловушек алкильных радикалов приводит к снижению интенсивности ХЛ. По-видимому, эмиттер излучения образуется в реакциях с участием алкильных радикалов.

Кинетика термического разложения АЦСП в атмосфере O₂ подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.¹⁸⁶ Активационные параметры термораспада АЦСП в различных растворителях приведены в табл. 22.

В атмосфере Ar кинетический закон термолитиза АЦСП меняется. Кинетический порядок по концентрации пероксида возрастает до 1.5. Например, в *n*-декане

$$\lg k_{\text{инд}} = (13.2 \pm 0.5) - (93 \pm 3)/2.3 RT \text{ (л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}.$$

На основании совокупности экспериментальных данных предложен следующий механизм распада АЦСП:¹⁸⁷



где RH — *n*-декан.

Таблица 23. Кинетические параметры диссоциации 1-гидроксипероксидов и их образования из гидропероксидов и альдегидов при 20°C.

Альдегид	Гидропероксид	Растворитель	k ₂ ·10, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	k ₁ ·10 ² , мин ⁻¹	K·10 ² , моль·л ⁻¹	E _a , кДж·моль ⁻¹	
						E ₂	E ₁
Ацетальдегид	<i>трет</i> -Бутила	CCl ₄	7	1.3	1.8	13	42
	Тетралила	CCl ₄	11	0.9	0.8	13	38
	Кумила	CCl ₄	6	1.3	2.2	17	38
	Дифенилэтила	CCl ₄	3.5	1.5	4.3	17	42
	<i>трет</i> -Бутила	Pr ₂ O	0.9	0.4	4.8	25	42
	<i>трет</i> -Бутила	CHCl ₃	1.7	0.8	4.7	21	46
Масляный альдегид	<i>трет</i> -Бутила	CCl ₄	6	1.1	1.9	17	38
Кротоновый альдегид	<i>трет</i> -Бутила	CCl ₄	0.08	5.0	6.0	—	—

Таблица 24. Кинетические параметры образования 1-гидроксипероксидов (из тетралилгидропероксида и кетонов) и их диссоциации.

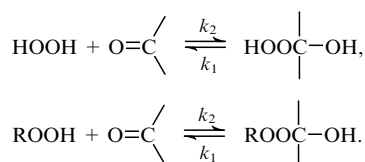
Кетон	$k_2 \cdot 10, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	$K \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$E_a, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
				E_2	E_1
Циклогексанон	18	6	0.33	33	40
4-Метилциклогексанон	17	7	0.41	33	40
3-Метилциклогексанон	14	8	0.57	33	38
2-Метилциклогексанон	3.1	11	3.5	—	—
Ацетон	3.7	7	1.9	—	—
Метилэтилкетон	3.5	9	2.6	—	—
Метилизоамилкетон	2.1	9	4.3	—	—
Ацетофенон		Реакция не идет			
Бензилэтилкетон		Реакция не идет			

Примечание. Концентрация тетралилгидропероксида — 0.18 моль · л⁻¹, кетона — 0.02 моль · л⁻¹; растворитель — ССl₄ — тетралин (1 : 1), 20 °С.

Лимитирующей стадией цепного процесса является реакция (28). Кислород ингибирует цепной индуцированный распад АЦСП, что связано с быстрым окислением алкильных радикалов до ROO[•]. Пероксильные радикалы неактивны по отношению к АЦСП и рекомбинируют, обрывая цепь. Получено следующее выражение для константы скорости индуцированного разложения АЦСП в *n*-декане (реакция (28)): $\lg k = 10.8 - 36/2.3 RT$ (л · моль⁻¹ · с⁻¹). Для константы скорости мономолекулярного распада АЦСП в растворе С₆Н₄Сl₂ (реакция (27)) $\lg k = 14.5 - 115.4/2.3 RT$ (с⁻¹) (энергия активации выражена в кДж · моль⁻¹).

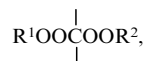
Х. Пероксидные производные карбонильных соединений

Гидроксипероксиды, образующиеся при взаимодействии пероксида водорода и гидропероксидов с карбонильными соединениями, при нагревании в нейтральной среде легко диссоциируют на исходные соединения¹⁸⁸



Константы скорости прямой (k_2) и обратной (k_1) реакций приведены в табл. 23 и 24 (см.^{39, 188}).

В кислой среде в результате конденсации альдегидов или кетонов с 1-гидроксипероксидами получают пероксиацетали и пероксикетали различного строения, включая



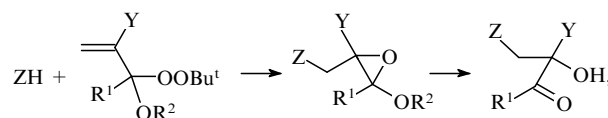
и циклические полипероксиды.^{188, 189}

Таблица 25. Термолиз монопероксикеталей RMeC(OMe)OObu^t в алкилароматических углеводородах.

R	$-\ln k$ (с ⁻¹) при 20 °С	$E_a, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Me	9.21	138.3
Et	8.27	128.7
Pr	8.27	131.7
Bu	8.23	135.8
Bu ⁱ	7.90	127.5
Pr ⁱ	7.07	127.1
MeOCH ₂	4.77	113.7
EtOC(O)CH ₂	9.58	143.8

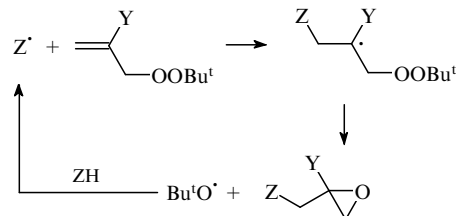
Термолиз монопероксикеталей¹⁹⁰ характеризуется параметрами, приведенными в табл. 25. Несмотря на значительное удаление заместителя от пероксидной группы, его структура существенно влияет на кинетику термолиза, в частности, возможно невалентное взаимодействие кислородных атомов заместителя с пероксидной группой.

При наличии аллильного заместителя термолиз монопероксикетала протекает согласно схеме¹⁹¹

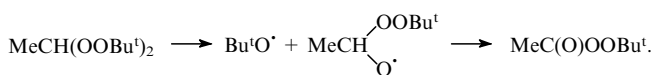


Z = cyclo-C₆H₁₁; Y = H, Me, Ph; R¹ = H, Me; R² = Me, Et,

которая включает доказанные для аллилпероксидов реакции индуцированного распада

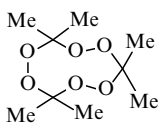
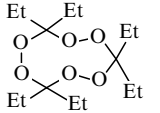
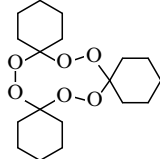
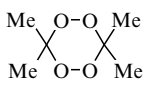
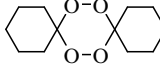


Дипероксиацетали распадаются с промежуточным образованием пероксизифира¹⁹²

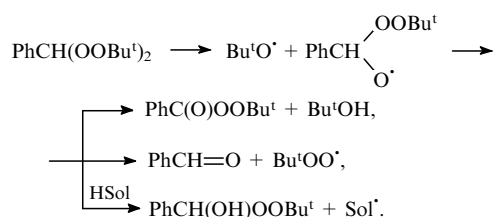
**Таблица 26.** Константы скорости (при 110 °С) и активационные параметры термолиза пероксидов в кумоле.²⁰¹

Пероксид	$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^{\ddagger}, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
(CH ₂) ₄ C(OObu ^t) ₂	21.7	33.3	11.0
(CH ₂) ₅ C(OObu ^t) ₂	16.2	33.8	12.0
(CH ₂) ₇ C(OObu ^t) ₂	13.6	33.8	14.4
(CH ₂) ₁₁ C(OObu ^t) ₂	9.9	34.6	13.2
Me ₂ C(OObu ^t) ₂	2.97	34.9	11.3
EtMeC(OObu ^t) ₂	3.89	34.9	11.7
Bu ^t MeC(OObu ^t) ₂	13.8	33.8	11.6
Bu ^t OObu ^t	0.25	36.9	11.5
EtMe ₂ COObu ^t	0.39	36.8	12.3
Pr ⁱ Me ₂ COObu ^t	0.71	36.8	12.3

Таблица 27. Кинетические параметры термолитического разложения циклических ди- и трипероксидов.

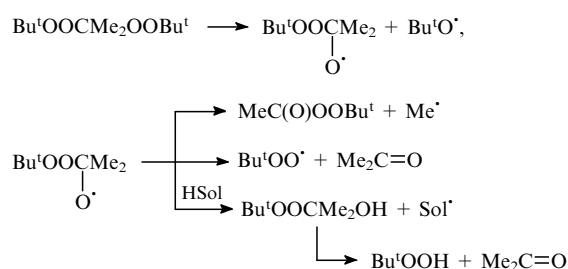
Пероксид	Растворитель	$\Delta H^\ddagger$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$k \cdot 10^5$, с ⁻¹ (145°C)
	Толуол	174.5	77.4	0.49
	Ацетон	174.5	76.6	0.37
	Толуол	203.8	169.5	6.6
	»	193.7	142.7	14.3
	Ацетон	191.6	142.3	29.3
	Толуол	120.9	-57.3	0.28
	»	167.4	70.7	5.5

Ароматические пероксиацетали разлагаются в основном по той же схеме с промежуточным образованием пероксибензоатов¹⁹³



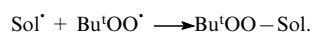
При этом возрастает вклад других протекающих параллельно превращений первично образующегося радикала.

Термолитическое разложение 2,2-бис(*tert*-бутилперокси)алканов^{194–197} происходит с раздельным разрывом связей О–О, а не по согласованному механизму, что подтверждает при отсутствии индуцированного (в кумоле) разложения близость значений активационных параметров при 90–120°C 2,2-бис(*tert*-бутилперокси)пропана ($\Delta H^\ddagger = 145.6$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S^\ddagger = 47.3$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и ди-*tert*-бутилпероксида ($\Delta H^\ddagger = 153.6$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S^\ddagger = 48.1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹). Образующиеся продукты соответствуют следующей схеме распада:



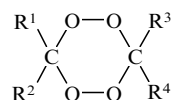
Большой объем активации ($\Delta V^\ddagger = 22.3$ мл·моль⁻¹ при 200°C)¹⁹⁸ является аргументом в пользуconcertного механизма распада. Однако при такой относительно высокой температуре механизм может измениться.

В работе¹⁹⁷ предложен метод введения Bu^tOO-групп в органические молекулы с использованием термолитического разложения 2,2-бис(*tert*-бутилперокси)пропана. В качестве источника Bu^tOO[•]-радикалов были выбраны дипероксикетали, при распаде которых образуются одновременно радикал Bu^tO[•], отрывающий от субстрата подвижный атом H, и радикал Bu^tOO[•], рекомбинирующий с радикалом Sol[•]:



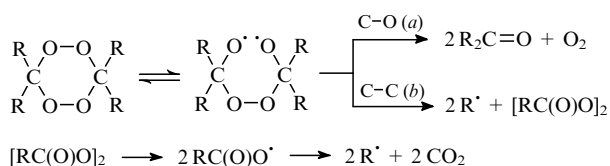
Термолитическое разложение 1,1-бис(*tert*-бутилперокси)циклоалканов^{18, 199–201} в растворе с гомолитическим разрывом одной О–О-связи протекает значительно быстрее термолитического разложения соответствующих алкил-*tert*-бутилпероксидов (табл. 26). Для циклоалканов скорость распада снижается в ряду: циклопентан > 3,3,5-триметилциклогексан > циклогексан > циклооктан > циклодекан. Влияние размера кольца на скорость распада указывает на то, что стабилизация переходного состояния за счет электронодонорного действия циклоалкильного заместителя и отталкивания свободных электронных пар кислородных атомов О–О-группы является важным фактором, определяющим кинетику распада геминальных дипероксидов.

Циклические дипероксиды типа



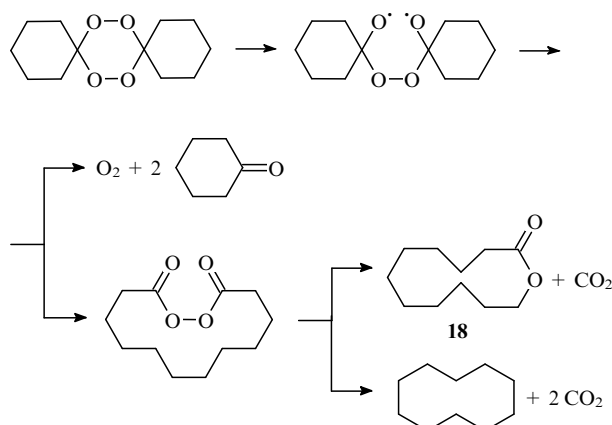
R^{1–4} = Alk, Ar

распадаются с первоначальным гомолитическим разрывом одной О–О-связи и последующей деструкцией бирадикала с разрывом С–О- или С–С-связи.^{199, 202–206}



Выбор направления распада (a — образование кетонов, b — образование углеводородных радикалов) определяется строением заместителей: при $\text{R} = \text{Ar}$ выход кетонов достигает 90%, в случае $\text{R} = \text{Alk}$ он снижается до 10–20% (в бензоле) и ниже. Чем более стабилен радикал R , тем выше выход кетона.

Циклические дипероксиды, полученные из циклогексана, распадаются или до циклогексанона и O_2 , или до лактона **18** и CO_2 , или до циклодекана и CO_2 .²⁰⁷



В целом циклические дипероксиды стабильнее своих нециклических аналогов.^{199, 207}

Образование бирадикала на первой стадии термолитического распада циклического дипероксида, полученного из производного индена, подтверждено изучением поляризации ядер в продуктах разложения (аналогичным образом исследовали термолитический распад ацилпероксидов, пероксикарбонатов и других пероксипроизводных, см. выше).²⁰⁸

Термолитический распад циклических трипероксидов, как и термолитический распад циклических дипероксидов, начинается с образования радикальной пары, которая затем подвергается деструктивным перегруппировкам. В результате кинетика распада циклических трипероксидов до глубоких степеней превращения следует кинетическому закону реакций первого порядка. В табл. 27 приведены сводные кинетические данные термолитического распада ряда циклических ди- и трипероксидов в растворе.²⁰⁹ Вклад индуцированного распада незначителен, т.е. активационные параметры в табл. 27 характеризуют мономолекулярный процесс распада.

XI. Заключение

Термолитический распад органических пероксидов в растворе в зависимости от структуры распадающихся соединений и природы растворителя осуществляется как по гомолитическому механизму с разрывом $\text{O}-\text{O}$ - или $\text{OO}-\text{X}$ -связей, так и по нерадикальным путям, в том числе с согласованной перегруппировкой. Процессы радикального и нерадикального разложения пероксидов обычно протекают параллельно. Образование комплексов и ассоциатов может ускорять оба направления термолитического распада.

Индуктированное разложение и рекомбинация радикалов в клетке растворителя снижают долю (e) радикалов, выходящих в объем растворителя. Согласно кинетическим методам оценки²¹⁰ наиболее близкая к единице величина e у перокси-

дов R^1OOR^2 : e симметричных диацилпероксидов не превышает обычно 0.3–0.6; для диаориолпероксидов $e = 0.3–0.7$; для диалкилпероксикеталей $e = 0.2–0.4$; а для *трет*-бутилпероксиэфиров ароматических кислот $e = 0.5–0.9$.

При использовании органических пероксидов в качестве радикальных инициаторов химических реакций необходимо учитывать многовариантный механизм их термолитического распада.

Литература

1. Е.Т.Денисов, О.М.Саркисов, Г.И.Лихтенштейн. *Химическая кинетика*. Химия, Москва, 2000
2. М.В.Базилевский, В.И.Фаустов. *Успехи химии*, **61**, 1185 (1992)
3. C.Reichardt. *Solvent Effects in Organic Chemistry*. Verlag Chemie, New York, 1979
4. В.Л.Антоновский. *Кинетика и катализ*, **36**, 270 (1995)
5. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*. Т. 9. (Итоги науки и техники). Изд-во ВИНТИ, Москва, 1981
6. В.Л.Антоновский. *Органические перекисные инициаторы*. Химия, Москва, 1972
7. *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*. Bd E13. (Ed. H.Kropf). Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, 1988
8. В.Л.Антоновский. *Химические источники свободных радикалов*. Знание, Москва, 1980
9. В.Л.Антоновский. *Прогресс в химии органических пероксидов*. Изд-во ЦНИИТЭНефтехим, Москва, 1992
10. И.И.Вольнов, В.Л.Антоновский. *Пероксидные производные и аддукты карбонатов*. Наука, Москва, 1985
11. В.Л.Антоновский, В.М.Жулин. *Кинетика и катализ*, **44**, 80 (2003)
12. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **66**, 953 (1997)
13. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Успехи химии*, **71**, 477 (2002)
14. C.K.Yip, H.O.Pritchard. *Can. J. Chem.*, **49**, 2290 (1971)
15. P.Molyneux. *Tetrahedron*, **22**, 2929 (1966)
16. W.H.Richardson, M.B.Yelvington, A.H.Andrist, E.W.Enley, R.S.Smith, T.D.Johnson. *J. Org. Chem.*, **38**, 4219 (1973)
17. W.A.Pryor, W.H.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7114 (1983)
18. K.Matsuyama, Y.Higuchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 259 (1991)
19. K.Matsuyama, T.Sugiura, Y.Minoshima. *J. Org. Chem.*, **60**, 5520 (1995)
20. W.H.Hendrickson, C.C.Nguyen, J.T.Nguyen, K.T.Simons. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 7217 (1995)
21. R.Hiatt, V.G.K.Nair. *Can. J. Chem.*, **58**, 450 (1980)
22. E.Montaudon, F.Rakotomanana, B.Maillard. *Tetrahedron*, **41**, 2727 (1985)
23. R.Hiatt, R.M.Rahimi. *Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, 185 (1978)
24. R.Hiatt. In *Organic Free Radicals. (ASC Symp. Ser.)*. (Ed. W.A.Pryor). American Chemical Society, Washington, DC, 1978. P. 63
25. M.Okubo, E.Iba-Imai, H.Mizuta, T.Kawamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1717 (1976)
26. N.J.Turro, M.-F.Chow, J.Rigaudy. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1300 (1979)
27. N.J.Turro, M.-F.Chow. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7218 (1981)
28. А.В.Навроцкий, И.А.Новиков, В.В.Дотов, В.А.Навроцкий. В кн. *Химия и технология элементоорганических мономерных и полимерных материалов. (Межвуз. сб. научн. тр.)*. Изд-во Волгоград. политехн. ин-та, Волгоград, 1995. С. 15
29. В.М.Самойлов, А.П.Агапитов, В.А.Навроцкий, Л.Я.Мадорская, Н.Н.Логинов, С.С.Иванчев. *Журн. общ. химии*, **58**, 2792 (1988)
30. А.А.Туровский, В.А.Навроцкий, В.А.Туровский, Т.П.Алейникова, О.В.Куш. *Журн. общ. химии*, **55**, 173 (1985)
31. Е.Т.Денисов, Н.И.Мицкевич, В.Е.Агабеков. *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*. Наука и техника, Минск, 1975
32. В.Л.Антоновский, С.Л.Хурсан. *Хим. физика*, **22**, 32 (2003)
33. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **40**, 246 (1999)
34. В.Л.Антоновский. В кн. *Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского*. (Под ред. В.А.Додонова). Изд-во НГУ, Нижний Новгород, 1996. С. 3

35. М.Н.Пуринг, В.А.Ицкович, В.М.Потехин, Н.М.Климовицкая. *Кинетика и катализ*, **17**, 7 (1976)
36. Т.Г.Дегтярева, В.М.Соляников, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **12**, 854 (1972)
37. А.Е.Семенченко, В.М.Соляников, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **10**, 864 (1970)
38. В.Л.Антоновский, В.А.Терентьев. В кн. *Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления*. Химия, Москва, 1969. С. 442
39. В.В.Липес, Г.А.Куркчи, Е.А.Бакова, Н.М.Грушина, Т.Н.Тимрот, Г.Н.Кошель, В.Л.Антоновский. *Кинетика и катализ*, **26**, 560 (1985)
40. А.Е.Семенченко, В.М.Соляников, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **11**, 555 (1971)
41. J.A.Howard. *Adv. Free Rad. Chem.*, **4**, 49 (1972)
42. J.Chenier, J.A.Howard. *Can. J. Chem.*, **53**, 623 (1975)
43. G.E.Zaikov, J.A.Howard, K.U.Ingold. *Can. J. Chem.*, **47**, 3017 (1969)
44. J.A.Howard, K.U.Ingold. *Can. J. Chem.*, **47**, 3793 (1969)
45. Е.А.Бакова, В.В.Липес, В.И.Морозова. *Докл. АН СССР*, **231**, 1123 (1976)
46. H.Paul, R.D.Small, J.C.Scaiano. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4520 (1978)
47. R.Cowley, D.Waddington, A.Wooley. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 2535 (1982)
48. А.И.Юрженко, Ф.И.Гробштейн. *Укр. хим. журн.*, **20**, 273 (1954)
49. J.R.Wagner, J.E.van Lier, M.Berger, J.Cadet. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2235 (1994)
50. W.Adam, Y.-Y.Chan, D.Cremer, J.Gauss, D.Scheutzw, M.Schindler. *J. Org. Chem.*, **52**, 2800 (1987)
51. L.A.Hull, L.Budhai. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5039 (1993)
52. A.L.Baumstark, M.Beeson, P.C.Vasquez. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5567 (1989)
53. M.Singh, R.W.Murray. *J. Org. Chem.*, **57**, 4263 (1992)
54. С.Л.Хурсан. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1999
55. С.Л.Хурсан, С.А.Грабовский, Н.Н.Кабальнова, Е.Г.Галкин, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1344 (2000)
56. F.Minisci, L.Zhao, F.Fontana, A.Bravo. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1697 (1995)
57. Д.В.Казаков, Н.Н.Кабальнова, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 694 (1997)
58. Д.В.Казаков, Д.Р.Хуснуллина, Н.Н.Кабальнова, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1785 (1997)
59. A.Bravo, F.Fontana, G.Fronza, F.Minisci, L.Zhao. *J. Org. Chem.*, **63**, 254 (1998)
60. D.Cremer, E.Kraka, P.G.Szalay. *Chem. Phys. Lett.*, **292**, 97 (1998)
61. 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)
62. W.Adam, R.Curci, M.E.G.Nunez, R.Mello. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7654 (1991)
63. R.W.Murray. *Chem. Rev.*, **89**, 1187 (1989)
64. W.Adam, R.Curci, J.O.Edwards. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 205 (1989)
65. W.Adam, L.Hadjiarapoglou. *Top. Curr. Chem.*, **164**, 45 (1993)
66. R.Curci, A.Dinoi, M.F.Rubino. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 811 (1995)
67. Д.В.Казаков, А.И.Волошин, В.П.Казаков, В.В.Шерешовец, Н.Н.Кабальнова. *Химия и хемилюминесценция диоксиранов*. Наука, Москва, 1999
68. Н.Н.Кабальнова, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец, Г.А.Толстикова. *Кинетика и катализ*, **40**, 229 (1999)
69. Д.Р.Хуснуллина, Д.В.Казаков, Н.Н.Кабальнова, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Кинетика и катализ*, **39**, 8 (1998)
70. G.R.Schuster. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 366 (1979)
71. W.Adam. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **21**, 437 (1977)
72. W.Adam. In *The Chemistry of Peroxides*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1983. P. 829
73. Р.Ф.Васильев. В кн. *Химия органических пероксидов*. (Под ред. Н.М.Эмануэля). Изд-во Волгоград. политехн. ин-та, Волгоград, 1982. С. 75
74. Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстикова. *Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов*. Наука, Москва, 1990
75. Г.Л.Шарипов, С.С.Остахов, А.И.Волошин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2238 (1988)
76. Г.Л.Шарипов, А.И.Волошин, Б.М.Лерман. *Термолиз и хемилюминесценция стабильных 1,2-диоксетанов, полученных окислением синглетным кислородом каркасных алкенов с затрудненной двойной связью*. ИХ БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1989
77. W.Adam, W.J.Baader. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 410 (1985)
78. G.B.Schuster, N.J.Turro, H.C.Steinmetzer, A.P.Schaap, G.Faler, W.Adam, J.C.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7110 (1975)
79. W.H.Richardson. *J. Org. Chem.*, **54**, 4677 (1989)
80. А.Ф.Хализов, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Кинетика и катализ*, **40**, 216 (1999)
81. P.D.Bartlett, M.Lahav. *Jsr. J. Chem.*, **10**, 101 (1972)
82. S.L.Khursan, V.V.Shereshovets, N.M.Shishlov, A.F.Khalizov, V.D.Komissarov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **52**, 249 (1994)
83. M.E.Kurz, W.A.Pryor. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7953 (1978)
84. А.Ф.Хализов, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 61 (1999)
85. С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец, А.Ф.Хализов, А.И.Волошин, В.Д.Комиссаров, В.П.Казаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2056 (1993)
86. С.Л.Хурсан, А.Ф.Хализов, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 924 (1997)
87. А.Ф.Хализов. Дис. канд. хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1997
88. А.Ф.Хализов, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1167 (1995)
89. А.Ф.Хализов, С.Л.Хурсан, В.В.Шерешовец. *Изв. АН. Сер. хим.*, 60 (2001)
90. J.Rigaudy, N.K.Cuong, J.F.Rothschild. *Tetrahedron Lett.*, 4439 (1973)
91. J.Rigaudy, N.K.Cuong, J.P.Albouy, A.Chetrit. *Tetrahedron Lett.*, 1089 (1976)
92. F.Gobert, S.Altenburger-Cobrisson, J.P.Albouy. *Org. Magn. Reson.*, **122**, 202 (1979)
93. Y.Ito, A.Matsuura, R.Otani, T.Matsuura, K.Fukuyama, Y.Katsube. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5699 (1983)
94. J.Rigaudy, G.Chelu, N.K.Cuong. *J. Org. Chem.*, **50**, 4474 (1985)
95. A.Matsuura, Y.Ito, T.Matsuura. *J. Org. Chem.*, **50**, 5002 (1985)
96. B.Mile, G.W.Morris. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1644 (1979)
97. J.F.McGarrrity, J.Prodollet. *J. Org. Chem.*, **49**, 4465 (1984)
98. С.Д.Разумовский, Г.Е.Заиков. *Озон и его реакции с органическими соединениями. (Кинетика и механизм)*. Наука, Москва, 1974
99. W.H.Bunnelle. *Chem. Rev.*, **91**, 335 (1991)
100. В.В.Шерешовец, С.Л.Хурсан, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстикова. *Успехи химии*, **70**, 123 (2001)
101. Н.Н.Кабальнова. Дис. канд. хим. наук. ИХ БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1988
102. F.Kovac, B.Plesnicar. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2677 (1979)
103. B.Plesnicar, F.Kovac, M.Schara. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 214 (1988)
104. B.Plesnicar, J.Cerkovnic, J.Koller, F.Kovac. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4946 (1991)
105. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 304 (1988)
106. F.E.Stary, D.E.Emge, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1880 (1976)
107. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, Н.Н.Кабальнова, Н.М.Шишлов, Р.А.Садыков, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстикова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 317 (1986)
108. Н.Я.Шафиков, Р.А.Садыков, В.В.Шерешовец, А.А.Панасенко, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1923 (1981)
109. Б.И.Тарунин, В.Н.Тарунина, Ю.А.Курский. *Журн. общ. химии*, **58**, 1060 (1988)
110. J.Cerkovnic, B.Plesnicar. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12169 (1993)
111. W.A.Pryor, N.Ohto, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5813 (1982)
112. W.A.Pryor, N.Ohto, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3614 (1983)
113. R.W.Murray, W.C.Lumma, J.W.P.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3205 (1970)
114. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1668 (1984)

115. В.В.Шерешовец, Ф.А.Галиева, Р.А.Садыков, В.Д.Комиссаров, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2208 (1989)
116. *Organic Peroxides. Vol. 1.* (Ed. D.Swern). Wiley, New York, 1970
117. E.Koubek, M.L.Haggett, C.J.Battaglia, K.M.Ibne-Rasa, H.Y.Ryun, J.O.Edwards. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2263 (1963)
118. J.F.Goodman, P.Robson, E.R.Wilson. *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1846 (1962)
119. P.D.Bartlett. *Rec. Chem. Prog.*, **11**, 47 (1950)
120. B.M.Lynch, K.H.Pausacker. *J. Chem. Soc.*, 1525 (1955)
121. H.Kwart, D.M.Hoffman. *J. Org. Chem.*, **31**, 419 (1966)
122. D.Lefort, J.Fossey, M.Grusselle, J.Y.Nedelec, J.Sorba. *Tetrahedron*, **41**, 4273 (1985)
123. J.Sorba, D.Lefort, J.Fossey, F.Grisel, W.R.Sanderson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1565 (1992)
124. W.E.Parker, C.Ricciuti, C.L.Ogg, D.Swern. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4037 (1955)
125. Х.Рюхардт. *Успехи химии*, **37**, 1402 (1968)
126. Х.Рюхардт. *Успехи химии*, **47**, 2014 (1978)
127. В.А.Яблоков. *Успехи химии*, **49**, 1711 (1980)
128. В.А.Яблоков. В кн. *Химия органических пероксидов*. (Под ред. Н.М.Эмануэля). Изд-во Волгоград. политехн. ин-та, Волгоград, 1982. С. 103
129. R.Criegee. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **1**, 508 (1950)
130. P.Bartlett. In *Peroxide Reaction Mechanisms*. (Ed. J.Edwards). Interscience, New York, 1961. P. 1
131. E.T.Denisov. In *General Aspects of the Chemistry of Radicals*. (Ed. Z.B.Alfassi). Wiley, Chichester, 1999. P. 79
132. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **69**, 166 (2000)
133. Т.С.Покидова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **42**, 805 (2001)
134. Х.Рюхардт. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **24**, 121 (1979)
135. S.Icli, K.A.Kandil, C.Thankachan, T.T.Tidwell. *Can. J. Chem.*, **53**, 979 (1975)
136. W.A.Pryor, E.H.Morkved, H.T.Bickley. *J. Org. Chem.*, **37**, 1999 (1972)
137. T.Komai, K.Matsuyama, M.Natsushima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1641 (1988)
138. T.Nakamura, W.K.Busfield, I.D.Jenkins, E.Rizzardo, S.H.Thang, S.Suyama. *Chem. Lett.*, 965 (1998)
139. T.Koenig, J.Huntington, R.Cruthoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5413 (1970)
140. T.Koenig, R.Wolf. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2569 (1969)
141. T.Koenig, R.Wolf. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2574 (1969)
142. T.Koenig, R.Cruthoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2562 (1969)
143. J.C.Martin. In *Organic Free Radicals. V. 69.* (ACS Symp. Ser.). (Ed. W.A.Pryor). American Chemical Society, Washington, DC, 1978. P. 102
144. R.R.Hiatt, L.C.Glover, H.S.Mosher. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1556 (1975)
145. H.Wieland, J.Maier. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **64**, 1205 (1931)
146. R.Criegee. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **77**, 722 (1944)
147. В.М.Жулин, Т.М.Липович, В.Л.Антоновский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2473 (1984)
148. В.Л.Антоновский, Т.М.Липович. *Кинетика и катализ*, **31**, 1479 (1990)
149. В.А.Фомин. *Эфиры перугольной кислоты — эффективные источники свободных радикалов. Получение и применение. Обзорная информация*. НИИТЭХим, Москва, 1987
150. K.Fujimori, Y.Hirose, S.Oae. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 405 (1996)
151. K.Fujimori, Y.Hirose, S.Oae. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 413 (1996)
152. T.Uchamaru, R.Hara, K.Tanabe, K.Fujimori. *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 244 (1997)
153. K.Nozaiki, P.D.Bartlett. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1686 (1946)
154. Т.С.Покидова, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **38**, 269 (1998)
155. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **40**, 239 (1999)
156. Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **39**, 434 (1999)
157. M.Buback, C.Hinton. *Z. Phys. Chem.*, **193**, 61 (1996)
158. M.Buback, C.Hinton. *Z. Phys. Chem.*, **199**, 229 (1997)
159. J.E.Leffler. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 67 (1950)
160. J.E.Leffler, C.C.Petropoulos. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3068 (1957)
161. K.Fujimori, S.Oae. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1335 (1989)
162. R.G.Lawler, P.F.Barbara, D.Jacobs. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4912 (1978)
163. K.G.Taylor, C.K.Govindan, M.S.Kaelin. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2091 (1979)
164. R.J.Linhardt, B.L.Murr, E.Montgomery, J.Osby, J.Sherbine. *J. Org. Chem.*, **47**, 2242 (1982)
165. C.Walling, H.P.Waits, J.Milovanovic, C.G.Pappiaonnu. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4927 (1970)
166. C.Walling, J.P.Sloan. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7679 (1979)
167. C.Walling, H.N.Moulden, J.H.Waters, R.C.Neuman. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 518 (1965)
168. R.G.Lawler, P.F.Barbara. *J. Magn. Reson.*, **40**, 135 (1980)
169. S.-G.Lee. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1361 (1993)
170. M.E.Sigman, J.T.Barbas, J.E.Leffler. *J. Org. Chem.*, **52**, 1754 (1987)
171. J.E.Leffler, J.T.Barbas. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7768 (1981)
172. Э.Т.Липпмаа, Т.Н.Шаткина, А.Н.Ловцова, Л.Э.Пирн, К.С.Мазель, О.А.Реутов. *Докл. АН СССР*, **231**, 1362 (1976)
173. А.Н.Ловцова, Т.Н.Шаткина, О.А.Реутов. *Докл. АН СССР*, **227**, 373 (1976)
174. Т.Н.Шаткина, А.Н.Ловцова, К.С.Мазель, Т.И.Пехк, Э.Т.Липпмаа, О.А.Реутов. *Докл. АН СССР*, **237**, 368 (1977)
175. А.И.Станкевич, И.П.Зятков, А.М.Лазарева, А.П.Ельницкий. *Журн. орг. химии*, **16**, 1823 (1980)
176. А.И.Станкевич. *Кинетика и катализ*, **29**, 684 (1988)
177. А.И.Станкевич. *Кинетика и катализ*, **30**, 781 (1989)
178. Е.Д.Скаковский, А.И.Станкевич, С.А.Ламоткин, Л.Ю.Тычинский, С.В.Рыков. *Журн. общ. химии*, **66**, 881 (1996)
179. Р.Л.Сафиуллин, Р.Н.Зарипов, А.А.Еличев, С.Ю.Серенко, В.Д.Комиссаров. *Кинетика и катализ*, **31**, 808 (1990)

THERMOLYSIS OF ORGANIC PEROXIDES IN SOLUTION

V.L.Antonovskii, S.L.Khursan

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2160

Bashkirian State University

32, Ul. Frunse, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)233–1671

The results of studies of the kinetics and mechanisms of thermolysis of all main classes of organic peroxides in solution are generalised. The relationship of the kinetics and mechanism of thermolysis with the peroxide structure is analysed. The attention is focused on decomposition reactions not limited to simple homolysis of the O—O bond and on the factors determining the abnormal features of the thermolysis mechanism. The mechanisms of thermolysis of trioxides, dioxiranes and peroxides are considered in detail.

Bibliography — 210 references.

Received 4th February 2003