

УДК 547.51+542.943.5

**СИНТЕЗ И РАСПАД 1-МЕТИЛ-, 1-ГИДРОКСИ- И 1-МЕТОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ ГИДРОТРИОКСИДОВ****© С. А. Грабовский<sup>1\*</sup>, Л. Р. Халитова<sup>1</sup>,  
Л. З. Рольник<sup>2</sup>, Н. Н. Кабальнова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Тел.: +7 (347) 235 60 11.

\*Email: stas\_g@anrb.ru

*Синтезированы 1-метил-, 1-гидрокси- и 1-метокси-циклогексилгидротриоксиды, изучены продукты их распада. Исследованы кинетические закономерности термического распада полученных гидротриоксидов и определен выход синглетного кислорода. Наибольший выход синглетного кислорода наблюдается при распаде 1-гидроксициклогексилгидротриоксида.*

**Ключевые слова:** окисление, озон, гидротриоксид, константа скорости, синглетный кислород.

**Введение**

На сегодняшний день большинство сведений о гидротриоксидах (ROOOH) как источниках синглетного кислорода основаны, как правило, на определении выхода <sup>1</sup>O<sub>2</sub> методом акцепторов. Результаты, полученные этим методом, ненадежны [2–3], что связано с возможным протеканием реакции гидротриоксида с ловушкой. Фосфоресценция синглетного кислорода при 1270 нм – наиболее достоверный и удобный метод изучения реакций с его участием, в т.ч. и определения выхода <sup>1</sup>O<sub>2</sub> при распаде гидротриоксидов [2–3]. По данным, полученным этим методом, для спиртов, как правило, характерен более высокий выход синглетного кислорода по сравнению с углеводородами [2–4]. Так, для гидротриоксида адамантана выход <sup>1</sup>O<sub>2</sub> составляет 6.4% (12°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), гидротриоксида декалина – 1.2% (6°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Некоторые гидротриоксиды эфиров и ацеталей позволяют генерировать <sup>1</sup>O<sub>2</sub> с хорошим выходом – 10 и 19% для гидротриоксида диэтилового эфира и 1,1-диметоксиэтана соответственно [3].

В данной работе синтезированы гидротриоксиды метилциклогексана (**1**), циклогексанола (**2**), метоксициклогексана (**3**) и измерен выход синглетного кислорода при их распаде.

**Экспериментальная часть**

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записаны на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ УФИЦ РАН. Для записи использовали спектрометр Bruker AV-500 с рабочими частотами 500 (<sup>1</sup>H) и 125.76 МГц (<sup>13</sup>C) соответственно. Химические сдвиги в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C приведены относительно сигнала внутреннего стандарта – тетраметилсилана. Хроматографический анализ продуктов проводили на газовом хроматографе CHROM 5 (колонка *l* = 5 м, диаметр колонки 3 мм, неподвижная фаза SE-30, диапазон рабочих температур 50–270°C, газ-носитель – гелий).

Озон получали в озонаторе стандартной конструкции [5]. Растворитель перегоняли и сушили над молекулярными ситами 4А. Через растворы соединений **1** (0.2 мл, 1.6 ммоль), **2** (0.2 мл, 2.0 ммоль), **3** (0.3 мл, 2.3 ммоль) в 5–8 мл *t*-BuOMe, термостатируемые при -78°C, пропускали охлажденную смесь O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>. Избыток O<sub>3</sub> в растворе после озонирования выдували потоком O<sub>2</sub>. Концентрацию гидротриоксидов определяли по стандартной методике с трифенилфосфином [6]. Конечные продукты озонирования анализировали после выдерживания реакционной массы при комнатной температуре в течение 30 мин.

Изучение кинетики распада гидротриоксидов **1а–3а** методом хемилюминесценции в ИК области спектра [7] проводили в интервале температур -10.0...+10.0 °C. Выход синглетного кислорода при термолитическом распаде гидротриоксидов определяли методом ХЛ в ИК области спектра. Область излучения синглетного кислорода выделяли граничным светофильтром ИКС-7 ( $\lambda > 900$  нм). Хемилюминесцентную установку калибровали, используя источник с известным выходом синглетного кислорода ( $\Phi$ ) – озонид трифенилфосфита, для которого  $\Phi = 1.0$  [8]. Все эксперименты по определению выхода синглетного кислорода проводили при постоянстве таких параметров, как геометрия и объем реактора, суммарный объем реакционной смеси, напряжение, подаваемое на фотоумножитель (ФЭУ-83) и его температура (183 К). Выход синглетного кислорода рассчитывали по методике [4; 9]. В качестве растворителя использовали метил-*трет*-бутиловый эфир (*t*-BuOMe), в котором синтез гидротриоксидов протекает быстро и с хорошим выходом [2; 10]. В термостатируемый реактор объемом 10 мл помещали 0–2 мл растворителя, затем вбрасывали 0.5–2.5 мл (0.049–0.14 моль/л) раствора ROOOH.

Таблица 1

Продукты озонирования метилциклогексана (1), циклогексанола (2), метоксициклогексана (3) (RH) в *t*-BuOMe при -78°C

RH	Конверсия, %	ROOOH	Выход RO <sub>2</sub> H, %	Продукт	Выход прод.,* %
1	60	1-метилциклогексил-гидротриоксид	40	1-метилциклогексанол	98
2	90	1-гидроксициклогексил-гидротриоксид	56	Циклогексанон	92
3	70	1-метоксициклогексил-гидротриоксид	42	Циклогексанон метанол	80–85

\*Выход продуктов приведен в расчете на израсходованный RH.

Спектральные характеристики метилциклогексанола, циклогексанона и метоксициклогексана соответствуют данным работ [11–14].

### Результаты и их обсуждение

Низкотемпературное озонирование метилциклогексана (1), циклогексанола (2), метоксициклогексана (3) в метил-*трет*-бутиловом эфире при -78°C приводит к образованию соответствующих гидротриоксидов. Их выход не превышает 56%, что, по-видимому, связано с протеканием реакции озона с образующимся гидротриоксидом, скорость которой соизмерима со скоростью образования гидротриоксида [2].

Распад гидротриоксида метилциклогексана (1a) с хорошим выходом приводит к 1-метилциклогексанолу. Гидротриоксиды циклогексанола (2a) и метоксициклогексана (3a) при термоллизе дают циклогексанон, в последнем случае наблюдается так же образование метанола (табл. 1).

В спектрах <sup>1</sup>H ЯМР растворов, полученных после озонирования, записанных при температуре -50°C в CF<sub>3</sub>Cl/толуол-d<sub>8</sub>, наблюдались сигналы протона OOOH-группы 13.60 м.д. (для 1a), 14.2 м.д. (для 2a) и 13.03 м.д. (для 3a), которые исчезали при нагревании до комнатной температуры.

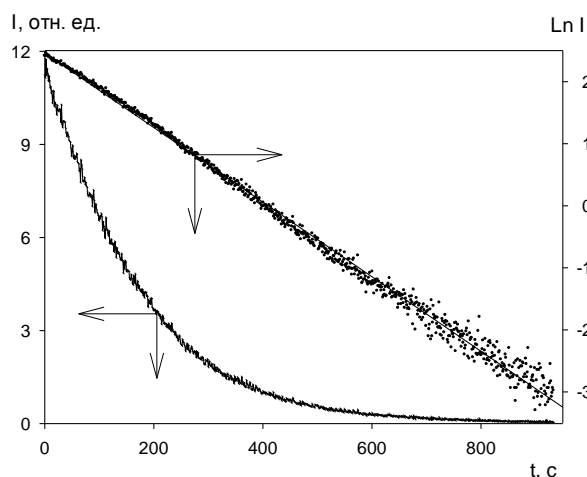


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая затухания ИК ХЛ при распаде 1-гидроксициклогексилгидротриоксида в *t*-BuOMe при 10°C и ее полулогарифмическая анаморфоза ([2a]<sub>0</sub>=3.9·10<sup>-2</sup> М).

При термическом распаде гидротриоксидов 1a–3a наблюдается хемилюминесценция в ИК области спектра с максимумом при 1270±30 нм. Замена растворителя (толуол-h<sub>8</sub> на d<sub>8</sub>) приводит к увеличению интенсивности свечения. Данные факты свидетельствуют об образовании в системе кислорода в синглетном состоянии <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> [15].

Кривые затухания ИК ХЛ после прохождения максимума хорошо линеаризуются в координатах кинетического уравнения первого порядка (рис. 1). Из полулогарифмических анаморфоз кривых затухания ИК ХЛ рассчитаны эффективные константы скорости распада (k<sub>d</sub>) (табл. 2).

Таблица 2

Выход синглетного кислорода и эффективные константы скорости распада (k<sub>d</sub>) гидротриоксидов 1a–3a в *t*-BuOMe ([1a]<sub>0</sub> = 3.1·10<sup>-2</sup> М, [2a]<sub>0</sub> = 3.9·10<sup>-2</sup> М, [3a]<sub>0</sub> = 3.3·10<sup>-2</sup> М).

ROOOH	t, °C	k <sub>d</sub> ·10 <sup>2</sup> , с <sup>-1</sup>	φ( <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ), %
1a	10.0	4.7±0.4	0.30±0.05
1a	0.0	3.2±0.3	0.30±0.05
1a	-9.0	1.8±0.2	0.20±0.05
2a	10.0	0.6±0.1	25.0±7
2a	0.0	0.2±0.02	25.0±5
2a	-10.0	0.05±0.01	34.0±5
3a	10.0	0.7±0.05	1.5±0.2
3a	0.0	0.5±0.03	1.5±0.2
3a	-10.0	0.1±0.01	0.7±0.1

На основании полученных данных вычислены активационные параметры процессов: lgk<sub>1a</sub> = (3.5±0.3) – (26.8±0.7)/θ, lgk<sub>2a</sub> = (11.9±0.9) – (76.7±1.1)/θ, lgk<sub>3a</sub> = (8.4±0.7) – (57.2±0.7)/θ, где θ = 2.3RT, кДж/моль. Заниженное значение предэкспоненциального множителя для 1a, по-видимому, связано с большей сольватацией переходного состояния за счет его высокой полярности по сравнению с исходным гидротриоксидом или его ассоциатами, что характерно и для других углеводородных гидротриоксидов [2–3].

Выход синглетного кислорода при распаде гидротриоксидов 1a–3a приведен в табл. 2. В случае гидротриоксидов 1a и 3a выход <sup>1</sup>O<sub>2</sub> не превышает 1.5%. Для 1-гидроксициклогексилгидротриоксида значительно выше: при -10°C он достигает 34% и снижается с ростом температуры, по-видимому, из-за присутствия радикального распада. При повышении температуры скорость распада гидротриоксидов на радикалы возрастает, что

приводит к увеличению его расходования в радикально-цепном процессе [2; 10]. Образование синглетного кислорода при этом возможно в результате рекомбинации пероксильных радикалов. Выход синглетного кислорода при рекомбинации пероксильных радикалов с алкильными заместителями не превышает 8% [16].

### Выводы

На примере синтезированного ряда 1-метил-, 1-гидрокси- и 1-метокси-циклогексилгидротриоксидов установлено, что наибольший выход синглетного кислорода наблюдается при распаде 1-гидрокси-производного. По-видимому, гидроксильная группа стабилизирует переходное состояние молекулярного превращения либо способствует сохранению синглетного состояния при диспропорционировании радикальной пары  $[RO^{\bullet} \dots \bullet OOH]$  в клетке растворителя.

### ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plesnicar B. Organic polyoxides // The Chemistry of Peroxides / Ed. S. Patai, Chichester: Wiley, 1983. P. 483–520.
2. Shereshovets V. V., Khursan S. L., Komissarov V. D., Tolstikov G. A. Organic hydrotrioxides // Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. No. 2. P. 105–129.
3. Khursan S. L. Peroxide intermediates of oxidation processes: Organic trioxides // The Chemistry of Functional Groups /Ed. S. Patai, Chichester: Wiley, 2014. P. 2–72.
4. Khursan S. L., Khalizov A. F., Avzyanova E. V., Yakupov M. Z., Shereshovets V. V. The yield of singlet oxygen in thermal decomposition of hydrotrioxides // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 75. No. 7. P. 1225–1232.
5. Вендилло В. П., Емельянов Ю. М., Филиппов Ю. В. Лабораторная установка для получения озона // Приборы и техника лабораторной работы. 1959. №.25. С. 1401–1402.
6. Shereshovets V. V., Galieva F. A., Shafikov N. Ya., Sadykov R. A., Panasenko A. A., Komissarov V. D. Reaction of triphenylphosphine with organic hydrotrioxides // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1982. Vol. 31. No. 5. P. 1050–1051.
7. Vasilev R. F. Chemiluminescence in solutions // Soviet. Phys. Uspekhi. 1967. Vol. 9. No. 4. P. 504–524.
8. Caminade A. M.; Khatib, F. E.; Koenig, M.; Aubry, J. M. Ozonides de phosphite source d'oxygène singulet: rendement, mécanisme // Can. J. Chem. 1985. Vol. 63. No. 11. P. 3203–3209.
9. Мельников М. Я. Экспериментальные методы химии высоких энергий. М.: изд-во МГУ, 2009. С. 824.
10. Grabovskiy S. A., Khalitova L. R., Fedorova A. V., Lobov A. N., Rol'nik L. Z., Kabal'nova, N. N. Synthesis and kinetic regularities of the thermal decomposition of new hydrotrioxides of cyclic alcohols // Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. No. 2. P. 464–468.
11. Park S. U., Chung S. K., Newcomb M. Acceptor, donor, and captodative stabilization in transition states of 5-hexen-1-yl radical cyclizations // J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. No. 2. P. 240–244.
12. Kamata K., Yonehara K., Nakagawa Y., Uehara K., Mizuno N. Efficient stereo- and regioselective hydroxylation of alkanes catalyzed by a bulky polyoxometalate // Nat. Chem. 2010. Vol. 2. No. 6. P. 478–483.
13. Hooshyar H. Rahemi H. Dilmagani K. A. Tayyari S. F. Theoretical Vibrational Spectra Studies: The Effect of Ring Size on the Carbonyl Vibrational Frequencies // J. Theor. Comp. Chem. 2007. Vol. 6. No. 3. P. 459–476.
14. Kleinpeter E., Thielemann J. Syntheses and conformational analyses of mono- and trans-1,4-dialkoxy substituted cyclohexanes - the steric substituent/skeleton interactions // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. No. 37. P. 9071–9081.
15. Adam W., Kazakov D. V., Kazakov V. P. Singlet-Oxygen Chemiluminescence in Peroxide Reactions // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. No. 9. P. 3371–3387.
16. Niu Q. J., Mendenhall G. D. Yields of singlet molecular oxygen from peroxy radical termination // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 165–172.

Поступила в редакцию 09.04.2018 г.

**SYNTHESIS AND DECOMPOSITION OF 1-METHYL, 1-HYDROXY AND 1-METHOXYCYCLOHEXYL HYDROTHEROXIDES**© S. A. Grabovskiy<sup>1\*</sup>, L. R. Khalitova<sup>1</sup>, L. Z. Rol'nik<sup>2</sup>, N. N. Kabal'nova<sup>1</sup><sup>1</sup>*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS  
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*<sup>2</sup>*Ufa State Petroleum Technological University  
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 60 11.

\*Email: stas\_g@anrb.ru

During the past 4 decades, studies on polyoxides did not stopped. Nowadays, hydrogen trioxide and organic derivatives (i.e. alkyl hydrotrioxides) are at the focus of the studies. As it was shown by NMR, these substances can be involved in the low-temperature ozonation of C-H bound as unstable intermediates. According to recent studies, it is most likely that hydrogen trioxide is produced in biological systems of antibodies, as well as in peroxide reactions with ozone (peroxone chemistry). The authors of the present work studied synthesis of 1-methyl, 1-hydroxy and 1-methoxycyclohexyl hydrotheroxides and their decomposition. The preparation was carried out by low-temperature ozonation of methylcyclohexane, cyclohexanol and methoxycyclohexane in tert-butyl methyl ether at -78 °C. The hydrotrioxides were characterized by a typical OOOH <sup>1</sup>H NMR absorptions at 13.60, 14.2 and 13.03 ppm respectively downfield from TMS (-50 °C, CF<sub>3</sub>Cl/toluene-d<sub>6</sub>). The decomposition product of 1-methylcyclohexyl hydrotheroxide was corresponding to alcohol. In the cases of 1-hydroxy and 1-methoxycyclohexyl hydrotheroxides, the product was cyclohexanone. And in all three cases, the product was also singlet oxygen. The yield of singlet oxygen during thermolysis of hydrotrioxides was determined by the method based on chemiluminescence in the IR region of the spectrum. As a standard in quantifying the yield of singlet oxygen, triphenyl phosphite ozonide was used, which quantum yield is known. The highest yield of singlet oxygen is observed in the process of decomposition of the 1-hydroxy derivative. Apparently, the hydroxyl group stabilizes the transition state for the molecular transformation or promotes the conservation of the singlet state during disproportionation of the radical pair [RO• •OOH] in the solvent cell.

**Keywords:** oxidation, ozone, hydrotrioxide, rate constant, singlet oxygen.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

**REFERENCES**

1. Plesnicar B. The Chemistry of Peroxides. Ed. S. Patai, Chichester: Wiley, 1983. Pp. 483–520.
2. Shereshovets V. V., Khursan S. L., Komissarov V. D., Tolstikov G. A. Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. No. 2. Pp. 105–129.
3. Khursan S. L. The Chemistry of Functional Groups /Ed. S. Patai, Chichester: Wiley, 2014. Pp. 2–72.
4. Khursan S. L., Khalizov A. F., Avzyanova E. V., Yakupov M. Z., Shereshovets V. V. Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 75. No. 7. Pp. 1225–1232.
5. Vendillo V. P., Emel'yanov Yu. M., Filippov Yu. V. Pribery i tekhnika laboratornoi raboty. 1959. No. 25. Pp. 1401–1402.
6. Shereshovets V. V., Galieva F. A., Shafikov N. Ya., Sadykov R. A., Panasenko A. A., Komissarov V. D. Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1982. Vol. 31. No. 5. Pp. 1050–1051.
7. Vasilev R. F. Soviet. Phys. Uspekhi. 1967. Vol. 9. No. 4. Pp. 504–524.
8. Caminade A. M.; Khatib, F. E.; Koenig, M.; Aubry, J. M. Can. J. Chem. 1985. Vol. 63. No. 11. Pp. 3203–3209.
9. Mel'nikov M. Ya. Eksperimental'nye metody khimii vysokikh energii. Moscow: izd-vo MGU, 2009. Pp. 824.
10. Grabovskiy S. A., Khalitova L. R., Fedorova A. V., Lobov A. N., Rol'nik L. Z., Kabal'nova, N. N. Russ. Chem. Bull. 2016. Vol. 65. No. 2. Pp. 464–468.
11. Park S. U., Chung S. K., Newcomb M. J. Am. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. No. 2. Pp. 240–244.
12. Kamata K., Yonehara K., Nakagawa Y., Uehara K., Mizuno N. Nat. Chem. 2010. Vol. 2. No. 6. Pp. 478–483.
13. Hooshyar H., Rahemi H., Dilmagani K. A., Tayyari S. F. J. Theor. Comp. Chem. 2007. Vol. 6. No. 3. Pp. 459–476.
14. Kleinpeter E., Thielemann J. Tetrahedron. 2007. Vol. 63. No. 37. Pp. 9071–9081.
15. Adam W., Kazakov D. V., Kazakov V. P. Chem. Rev. 2005. Vol. 105. No. 9. Pp. 3371–3387.
16. Niu Q. J., Mendenhall G. D. J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. Pp. 165–172.

Received 09.04.2018.