**Хурсан, Сергей Леонидович.**

## Органические полиоксиды : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04. - Уфа, 1999. - 327 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор химических наук Хурсан, Сергей Леонидович

1. ВВЕДЕНИЕ.

1.1. Актуальность работы.

1.2. Задачи исследования.

1.3. Научная новизна и практическая ценность работы.

1.4. Апробация работы.

2. ЛИТЕРА ТУРНЫЙ ОБЗОР.

2.1. Диоксираны.

2.1.1. Получение, идентификация и анализ.

2.1.2. Термическая стабильность.

2.1.3. Реакции диоксиранов.

2.1.3.1. Реакции эпоксидирования.

2.1.3.2. Реакции с С-Н связью насыщенных органических соединений.

2.1.3.3. Реакции с азот-, серо- и фосфорорганическими соединениями.

2.2. Триокснды.

2.2.1. Ациклические диалкил-, диарилтриоксиды.

2.2.1.1. Образование диалкилтриоксидов.

2.2.1.2. Реакции диалкилтриоксидов.

2.2.2. Перфгоралкилтрпокснды.

2.2.3. Элементорганическне триоксиды.

2.2.4. Трансаинулярные озониды.

2.2.5. Первичные озониды.

2.3. Гидротриоксиды.

2.3.1. Получение гидротриоксидов.

2.3.2. Строение гидротриоксидов.

2.3.3. Спектроскопия гидротриоксидов.

2.3.4. Термический распад гидротриоксидов.

2.3.4.1. Продукты реакции. Хемилюминесценция.

2.3.4.2. Кинетика брутто-распада гидротриоксидов.

2.3.4.3. Радикальный распад гидротриокидов.

2.3.5. Органические гидротриоксиды как окислительные реагенты.

2.3.5.1. Окисление ненасыщенных соединений.

2.3.5.2. Окисление азотсодержащих органических соединений.

2.3.5.3. Окисление фосфорсодержащих органических соединений.

2.3.5.4. Окисление серусодержащих органических соединений.

2.4. Постановка задачи.

3. ТЕРМОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИОКСИДОВ.

3.1. Получение термохимических данных квантовохимическими методами.

3.1.1. Методика расчета. Общие положения.

3.1.2. Расчет прочностей связей без учета энергии релаксации электронов.

3.1.3. Расчет прочностей связей в сопряженных системах.

3.2. Термохимия органических полноксндов.

3.2.1. AMI расчет прочности связи О-Н в полиоксидах.

3.2.2. Квантовохимический расчет прочностей связей О-О в органических гидротриоксидах.

3.2.3. Энтальпии образования н прочности О-О, С-О связей полноксндов ROsR' и ROv (х = 3, 4; R, R' = Н, Me, Et, t-Bu).

3.2.3.1. Прочности связей 0-0 в три- и тетроксидах.

3.2.3.2. Прочности связен ROOO-OR' и ROOO-H.

3.2.3.3. Прочности связей С-О (Н-О) в полиоксидах.

3.2.3.4. Определение ДгН0[О-(О):].

3.2.4. Конформаинонный анализ полноксндов водорода.

4. ДИОКСИРАНЫ.

4.1. Синтез и идентификации ди.метилдиоксираиа.

4.2. Термическое разложение диметилдноксирана.

4.2.1. Продукты реакции.

4.2.2. Кинетика реакции в атмосфере кислорода.

4.2.3. Доля радикального канала расходования ДМДО.

4.2.4. Кинетика реакции в отсутствие кислорода.

4.2.5. Механизм процесса.

4.2.6. Кинетический анализ механизма.

4.2.6.1. Атмосфера 02.

4.2.6.2. Атмосфера Аг.;.

4.3. Окисление углеводородов днметилдиоксираном.

4.3.1. 2-Метилбутан.

4.3.2. Адамантан.

4.3.3. Кумол.

4.4. О механизме взаимодействия диоксиранов с углеводородами.

5. ДИАЛКИЛТРИОКСИДЫ.

5.1. Синтез и идентификация триоксидов.

5.2. Термический распад диалкилтриоксидов.

5.2.1. Манометрический метод.

5.2.2. Метод акцепторов свободных радикалов.

5.2.2.1. Распад ди-(трет.бутил)-триоксида в CFC!3.

5.2.2.2. Распад ди-(трет.бутил)-триоксида в СН2СЬ.

5.2.2.3. Выход радикалов при распаде Bu'OOOBu' в CFC13 и СН2С12.

5.2.3. Хемилюминесцентный метод.

5.2.3.1. Эмиттеры хемилюминесценции при распаде триоксидов.

5.2.3.2. Изучение распада триоксидов методом ХЛ.

5.3. Влияние растворителя на скорость термического разложения ди-(трет.бутил)-трнокснда.

5.4. Индуцированное разложение диалкилтриоксидов.

5.5. Генерация сннглетного кислорода при распаде диалкилтриоксидов.

5.5.1. Методика определения выхода сннглетного молекулярного кислорода.

5.5.2. Выход сннглетного кислорода при распаде ди-(/н/;с'/«.бутил)-триоксида в различных растворителях.

5.6. Радикально-цепное разложение озона.

6. ГИДРОТРИОКСИДЫ.

6.1. Механизм реакции озона с насыщенными органическими соединениями.

6.1.1. Квантовохимическое моделирование.

6.1.2. Термохимический анализ.

6.2. Синтез гндротрноксидов методом «сухого» озонирования.

6.3. Ассоциация гидротриоксидов в растворах.

6.3.1. Межмолекулярная самоассоциация.

6.3.2. Внутримолекулярное связывание.

6.3.3. Взаимодействие гидротриоксидов с карбонильной группой.

6.4. Термическое разложение гидротриоксидов углеводородов.

6.4.1. Кинетические закономерности хемилюминесценции при термораспаде гидротриоксидов углеводородов.

6.4.2. Механизм распада гидротриоксидов.

6.5. Выход возбуждения сннглетного кислорода при распаде гидротрноксидов244 6.5.1. Влияние структуры гидротрноксида.

6.5.2. Влияние концентрации ROOOH на выход синглетного кислорода.

6,5,-3. Влияние температуры на выход синглетного кислорода.

6.5.4. Влияние растворителя на выход синглетного кислорода.

7. ТЕТРОКСИДЫ.

7.1. Обратимый распад тетроксидов.

7.1.1. ЭПР-исследование радикальных продуктов распада ди-(трет.бутил)-триоксида.

7.1.2. Зависимость концентрации трет.бутилпероксильных радикалов от температуры.

7.1.3. Определение константы равновесного образования тетроксида.

7.2. Необратимый распад тетроксидов.

7.2.1. Третичные тетроксиды.

7.2.2. Вторичные тетроксиды.

7.2.3. Первичные тетроксиды.

7.2.4. Взаимосвязь корреляционных соотношений и механизма рекомбинации пероксираднкалов.