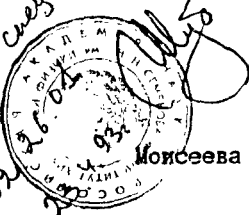


Г 16 ОА

10 МАЙ 1993

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н. Н. СЕМЕНОВА

*В печать и в свет
И. Д. Моисеева
Секретарь*



На правах рукописи
УДК 541.124:542.943.7:547.592

Моисеева Наталья Ильинична

ОКИСЛЕНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ
ОЗОНОМ И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

(02.00.15 - химическая кинетика и катализ)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1993

Работа выполнена в лаборатории окисления органических соединений Отдела кинетики химических и биологических процессов Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН совместно с лабораторией металлокомплексного катализа Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Э. А. Блюмберг

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор,
А. П. Пурмаль

- доктор химических наук, профессор,
С. Д. Разумовский

Ведущая организация - Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Защита состоится " _____ " _____ 1993 года в _____
на заседании специализированного ученого совета Д. 002. 26. 01 при Институте химической физики им. Н. Н. Семенова РАН по адресу:
117977, Москва, ул. Косыгина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической физики РАН.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1993 года.

Ученый секретарь
специализированного совета
Д. 002. 26. 01
кандидат химических наук



В. Н. Корчак

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Продукты окисления перфторолефинов (оксиды, перфторкарбоновые кислоты и их фторангидриды) принадлежат к числу ценных широко используемых исходных веществ для новых материалов. Однако способы получения этих соединений, как правило, малоэффективны. Реакционная способность перфторолефинов по отношению к окислителям, особенно с озоном или в каталитических процессах, изучена недостаточно, сведения об этих реакциях фрагментарны. В связи с этим представляется важным изучение реакций перфторолефинов с O_2 , O_3 и H_2O_2 - доступными и экологически чистыми окислителями.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ - поиск новых эффективных путей синтетического использования перфторолефинов в окислительных реакциях с участием диоксида азота, озона и пероксида водорода.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. - Выявлены пути повышения селективности иницированного свободно-радикального окисления перфторолефинов диоксидом азота с целью получения соответствующих эпоксидов.

- Найдена новая реакция сопряженного окисления CF_3COOH и перфторолефинов озоном, единственными продуктами которой являются фторангидриды перфторкарбоновых кислот и перокситрифторуксусная кислота. В условиях этой реакции обращается обычный порядок реакционной способности перфторолефинов: перфтороктен-2 расходуется быстрее перфтороктена-1.

- Обнаружена способность пероксида водорода в растворе CF_3COOH в присутствии соединений $V(V)$ разлагаться с образованием значительных (до 15%) количеств озона.

- Впервые осуществлено окисление не только терминальных, но и трудноокисляемых интернальных перфторолефинов и гексафторбензола пероксидом водорода в системе $V(V)/CF_3COOH$ с образованием фторангидридов перфторкарбоновых кислот.

- Обнаружено необычное явление - блокирование расходования одного из субстратов присутствием другого при их совместном окислении в системе $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$, тогда как скорости отдельного окисления субстратов в той же системе соизмеримы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ. Найденные методы окисления позволяют с высокой селективностью получать оксиды терминальных перфторолефинов (окисление O_2), а также окислять терминальные и интернальные перфторолефины до фторангидридов перфторкарбоновых кислот с выходом до 100% (озонирование и окисление пероксидом водорода катализируемое $V(V)$). Используя два последних метода можно избирательно раз-

рушать двойные связи интернальных и терминальных перфторолефинов при их совместном присутствии в реакционной смеси.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты работы докладывались на конкурсе научных работ ИХФ АН СССР в 1983 г., на Конференциях научных работ в ИОНХ АН СССР в 1987 и 1988 г.г., на II Всесоюзном симпозиуме по гомогенному катализу (Донецк, 1988 г.), на I Всесоюзной конференции по применению металлокомплексного катализа в органическом синтезе (Уфа, 1989 г.), были представлены в материалах 6 Международного симпозиума по гомогенному катализу (Ванкувер, Канада, 1988 г.), X Европейского симпозиума по химии фтора (Лестер, Англия, 1989г), XIV Съезда Менделеевского общества (Душанбе, 1989 г.) и I Советско-китайского семинара по катализу (Новосибирск, 1990 г.).

ПУБЛИКАЦИИ. Материалы диссертации изложены в 18 публикациях.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа изложена на 150 стр. машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, излагающего материал по окислению перфторолефинов, 5 глав, в которых обсуждаются экспериментальные результаты и выводы; включает список цитированной литературы, содержащий 125 наименований; содержит 10 таблиц и 29 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА.

Окисление гексафторпропилена (ГФП) дикислородом проводили в автоклавной установке УОСУГ, проточной по O_2 , в металлическом или тефлоновом реакторе. Растворители - фреон-113 и перфтортолуол.

Окисление перфтороктена-I (ПФО-I) дикислородом при I атм проводили в стеклянной циркуляционной установке, соединенной с газометрической системой для измерения количества поглощенного O_2 , а при I-52 ати - в стеклянной ячейке на установке типа УОСУГ. Растворители - ПЭФ (смесь простых перфторполиэфиров) и БЖ (балансировочная жидкость). Продукты реакции ГФП и ПФО-I анализировали методами ИК-спектроскопии и ГЖХ. Содержание перекисных продуктов определяли иодометрически и колориметрически (Specord UV VIS) при 610 нм с использованием вариаминного голубого.

Разложение H_2O_2 в CF_3COOH в присутствии V(V), а также окисление в этой системе перфторолефинов и аренов проводили в стеклянной ячейке, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником. Для связывания H_2O , присутствие которой приводит к расслаиванию реакционной смеси, добавляли $(CF_3CO)_2O$. Количество H_2O_2 контролировали титрованием водным $KMnO_4$. За состоянием катализатора следили по

спектрам ЭПР (SE/X-2542 "Радиопан") и ЯМР^{51V} (Bruker AM 360).

Количество выделяющегося O_3 , идентифицированного по УФ-спектру, определяли по количеству гексена, вошедшего в реакцию с O_3 в растворе CF_3COOH .

Перфторолефины и гексафторбензол озонировали в безводной CF_3COOH при $0^\circ C$ на приборах ИХФ РАН ($[O_3]$ до 1% об.) и ИОНХ РАН ($[O_3]$ до 10% об.) при $[O_3]=1-10\%$. Продукты окисления субстратов анализировали методами ГЖХ и ЯМР^{19F} (Bruker VP 80).

Количество фторангидридов перфторкарбоновых кислот (ФА) определяли ГЖХ, предварительно обработав реакционную смесь $MeOH/BF_3$.

ОКИСЛЕНИЕ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ.

Интернальные олефины к действию свободного кислорода инертны. Основными продуктами окисления терминальных перфторолефинов - гексафторпропилена (ГФП) и перфтороктена-1 (ПФО-1), являются оксиды, фторангидриды перфторкарбоновых кислот (ФА), COF_2 и некоторое количество олигомеров, выход которых в случае ГФП может достигать 30%, снижаясь при проведении реакции в тефлоновом реакторе до 5%. В случае ПФО-1 выход полимеров не превышает 10%.

ИК-спектроскопически установлено, что оба ФА (в случае ГФП - CF_3COF и COF_2 , в случае ПФО-1 - $CF_3(CF_2)_5COF$ и COF_2) образуются в эквимолярных количествах. Выход COF_2 в стеклянном реакторе (опыты с ПФО-1) понижен из-за его взаимодействия со стеклом. Симбатность кривых накопления ФА и оксида при окислении ГФП и ПФО-1 (рис. 1 и 2) указывает на то, что за образование этих продуктов ответственна одна и та же частица, а оба ФА образуются в одном элементарном акте.

Окисление перфторолефинов молекулярным O_2 , по-видимому, носит радикально-цепной характер, на что указывают следующие факты:

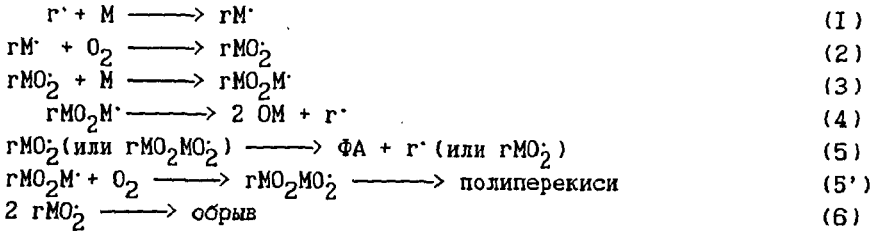
1. Кривая расходования обоих олефинов имеет S-образный вид, в случае ПФО-1 - даже после добавления инициатора (рис. 1 и 2).

2. Добавки ингибиторов ($10^{-4}M$ стабильных иминоксильных радикалов) полностью останавливают окисление ГФП.

3. Хотя окисление ГФП при $120^\circ C$ и 50 атм начинается самопроизвольно, окисление ПФО-1 при $97^\circ C$ и 1 атм начинается только после введения инициатора, например, перфторполиэфирполиперекиси.

Всеим этим экспериментальным фактам в основном удовлетворяет простейшая схема, включающая стадии иницирования (I), продолжения (2)-(5') и обрыва цепи (M - молекула перфторолефина; OM - оксид перфторолефина; ФА - сумма фторангидридов перфторкарбоновых кислот (COF_2 и R_FCOF); g' - частица, несущая свободную валентность).

СХЕМА I



В рамках схемы (I) предполагается, что ключевой интермедиат окисления перфторолефинов, ответственный за образование всех конечных продуктов - алкилпероксирадикал $\text{rMO}_2 \cdot$. Анализ схемы (I) в приближении квазистационарных концентраций свободных радикалов дал следующие уравнения для стационарной концентрации радикала-носителя цепи и скоростей накопления продуктов:

$$\begin{aligned}
 [\text{rMO}_2 \cdot] &= (w_1/2k_6)^{1/2}; \\
 W_{\text{ФА}} &= k_5 \left(\frac{w_1}{2k_6} \right)^{1/2} & (7) \\
 W_{\text{ОГФП}} &= \frac{2k_3k_4[\text{ГФП}]}{k_4 + k_5[\text{O}_2]} \cdot \left(\frac{w_1}{2k_6} \right)^{1/2} & (8)
 \end{aligned}$$

w_1 - скорость иницирования, включая начальную скорость зарождения цепи и скорость образования радикалов при вырожденном разветвлении.

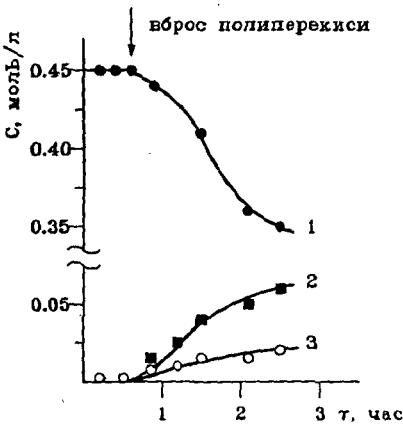


Рис. I

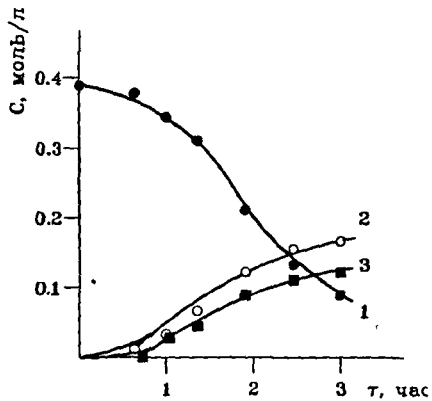


Рис. 2

Кинетические кривые расходования перфторолефина (I), накопления оксида перфторолефина (2) и соответствующих фторангидридов перфторкарбоновых кислот (3) при окислении перфтороктена-I (рис. I, инициатор - перфторполиэфирполиперекись, БЖ, 97°C, I атм) и гексафторпропилена (рис. 2, без инициатора, фреон-113, 120°C, 50 атм) молекулярным кислородом.

Из уравнений (7) и (8) следует ожидать независимости $W_{\Phi A}$ от $[ГФП]_0$, и прямой пропорциональности между $W_{ОГФП}$ и $[ГФП]_0$. На опыте же наблюдается переменный порядок по скоростям накопления продуктов (рис. 3 кривые 1 и 2). На первый взгляд это противоречит данным эксперимента. Однако, принимая во внимание относительно низкую реакционную способность перфторолефинов в реакциях с электрофилами, можно предположить, что при малых $[ГФП]_0$ начинает играть заметную роль реакция линейного обрыва радикалов инициатора: $г \cdot \xrightarrow{k_7} \text{обрыв}$ (9)

В этом случае, если пренебречь реакцией полимеризации и предположить, что $k_1[M] \ll k_9$, выражение для $[гМО_2]$ приобретает вид:

$$[гМО_2] = \frac{\left\{ (k_4[ГФП] + k_5)^2 + 8 \frac{k_1 k_6}{k_7} W_1 \right\}^{1/2} - (k_4[ГФП] + k_5)}{4k_6} \quad (10)$$

Т. е. при малых концентрациях перфторолефина порядок для накопления оксида по исходному олефину должен быть близок ко второму, а для фторангидридов - к первому, что хорошо согласуется с экспериментом.

В пользу принятого механизма свидетельствует также то, что отношение скоростей накопления ОГФП и ФА линейно зависит от концентрации ГФП (рис. 4):

$$\frac{d[ОГФП]}{d[ФА]} = \frac{2k_4 k_5 [ГФП]}{k_5 + k_5 [O_2]} \quad (11)$$

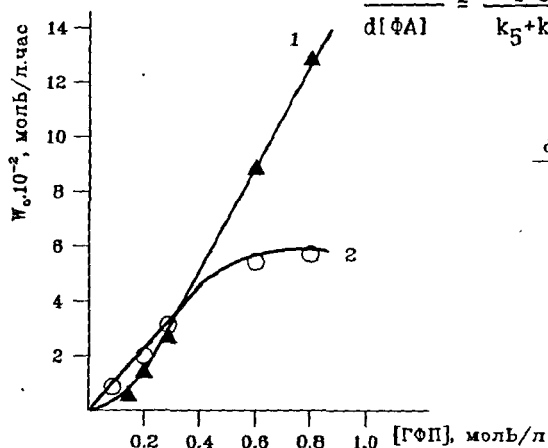


Рис. 3. Зависимость начальной скорости накопления ОГФП (1) и суммы $СОФ_2$ и $СF_3СОF$ (2) от исходной концентрации ГФП при окислении O_2 , фреон-113, $120^\circ C$, 50 атм.

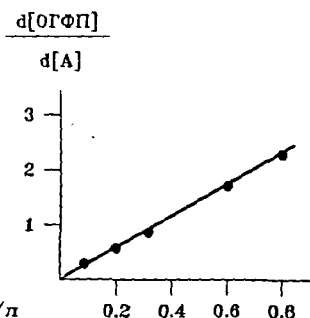
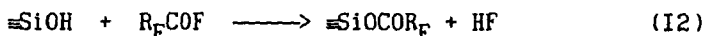


Рис. 4. Зависимость отношения выходов ОГФП и суммы ФА от исходной концентрации ГФП при окислении O_2 , фреон-113, $120^\circ C$, 50 атм.

Селективность образования эпоксидов зависит от многих факторов, в том числе и от природы поверхности реактора: выход ОГФП в металлическом реакторе ниже, чем в тефлоновом; выход ОПФО в свежем стеклянном реакторе ниже, чем в реакторе, обработанном продуктами реакции или ФА, что, возможно, объясняется способностью металлической или стеклянной поверхности катализировать распад радикалов гМО_2 с образованием ФА. В случае стеклянной поверхности результатом взаимодействия образовавшихся ФА с группами SiOH может быть ацилирование поверхности перфторацильными группами, инертными по отношению к реакционной смеси:



С ростом молекулярного веса перфторолефина увеличивается выход оксида. Возможно, низкомолекулярный радикал $\text{гМО}_2\text{M}'$ стабильнее высокомолекулярного, вероятность его реакции с O_2 повышается, увеличивая выход ФА. Низкий выход полимеров при окислении ПФО-I также указывает на уменьшение стабильности радикалов $\text{гМО}_2\text{M}'$ с удлинением углеродной цепочки перфторолефина.

Обычно увеличение $[\text{O}_2]$ приводит к преобладанию радикалов гМО_2 и исчезновению оксида. Выход ОПФО, максимальный (70-100%) при низких концентрациях O_2 (до 0,1М), резко снижается с ростом O_2 , но при $[\text{O}_2]=0,15\text{M}$ достигает предельного значения 40% и практически не уменьшается при $[\text{O}_2]>0,1\text{M}$. Из схемы I следует, что выход ОПФО подчиняется соотношению:

$$S_{\text{ОПФО}} = \frac{d\text{OM}}{dM} = \frac{2}{2 + (k_3/k_5)[\text{O}_2]} \quad (\text{I3})$$

Это уравнение, однако, не объясняет пределов по скорости накопления ОПФО и по селективности при $[\text{O}_2]>0,1\text{M}$. Вероятно, обсуждаемая схема неполна. Так, не исключено, что стадия (4) может приводить не только к ФА, но и к эпоксиду. Возможно, существует еще один, нерадикальный путь образования эпоксида, например, через образование диоксетана, способного распадаться на ФА, или, при взаимодействии с исходным олефином, давать две молекулы оксида:



Таким образом, состав продуктов окисления перфторолефинов в избытке O_2 определялся бы только соотношением скоростей реакций (I4) и (I5).

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V(V)}/\text{CF}_3\text{COOH}$.

Электронодефицитные соединения, такие как перфторолефины, не реагируют со свободным $^1\text{O}_2$, дающим в реакциях с другими олефинами диоксетаны. Известна способность комплексов ванадия (V) катализировать перенос $^1\text{O}_2$ от H_2O_2 к органическому субстрату в системе $\text{V(V)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$. Для расширения представлений о реакционной способности перфторолефинов мы исследовали реакции перфторсоединений в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V(V)}/\text{CF}_3\text{COOH}$ (CH_3COOH заменена на CF_3COOH из соображений растворимости).

В качестве исходной формы катализатора использовали KVO_3 и $\text{VO}(\text{асас})_2$, в котором V(IV) окисляется до V(V) первыми же каплями H_2O_2 (данные ЭПР). Оба катализатора показали идентичные результаты.

Спектры ЯМР ^{51}V реакционных растворов показали, что до добавления H_2O_2 в растворе доминируют оксокомплексы V(V) типа $[\text{HVOL}_5]^-$ (I), где $\text{L}=\text{CF}_3\text{COO}^-$ ($\delta=-630$ м.д., $b_{1/2}=300$ Гц). После разложения H_2O_2 при $[\text{H}_2\text{O}]<0,4\text{M}$ в растворе присутствует только устойчивый оксофторидный комплекс типа $[\text{VOF}_4\cdot\text{LH}]^-$ (II) ($\delta=-780$ м.д., $b_{1/2}=50$ Гц). При разложении H_2O_2 наряду с (II) возникает также группа комплексов (сигналы при $-670-650$ и -800 м.д.), исчезающая после завершения реакции, идентификация которой в настоящее время затруднена.

Перфторолефины не меняют характер упомянутых спектров ЯМР ^{51}V . Добавление циклогексана (ЦГ), не влияя на спектр исходного раствора, меняет спектр смеси после завершения реакции: концентрация комплекса (II) падает, а (I) - увеличивается.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ОБРАЗОВАНИЕМ ОЗОНА.

Яркой особенностью разложения H_2O_2 в этой системе оказалось образование больших количеств O_3 (до 10-15% об. при $[\text{V(V)}]=10^{-5}-10^{-3}\text{M}$):



В аналогичных условиях разложение H_2O_2 в CH_3COOH сопровождается образованием лишь $\sim 1\%$ O_3 . Добавление в CH_3COOH сильных протонных кислот ($2\text{M H}_2\text{SO}_4$ и $0,7\text{M HClO}_4$) блокирует выделение O_3 , тогда как добавление 0,2-2M CF_3COONa в CF_3COOH не влияет на реакцию (17). Эти данные исключают участие частиц типа HO^+ в образовании озона.

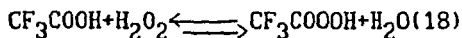
Отсутствие сигналов V(IV) в спектрах ЭПР системы $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V(V)}/\text{CF}_3\text{COOH}$ ставит под сомнение участие радикалов в образовании O_3 .

В CF_3COOH , также как в CH_3COOH , возможно существование комплексов V(V) с одним, двумя и тремя пероксолигандами, которые могут

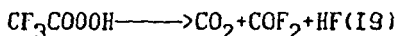
предшествовать озону.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

Реакция карбоновых кислот с H_2O_2 с образованием пероксикислот катализируется сильными кислотами. CF_3COOH - сильный протонодонор, и в смеси CF_3COOH с H_2O_2 всегда присутствует CF_3COOOH :



Растворы CF_3COOOH в CF_3COOH стабильны при $0^\circ C$ несколько часов. Добавление к таким безводным растворам $V(V)$ вызывает разложение пероксида до степени конверсии 50-70%, после чего реакция прекращается; после внесения H_2O или H_2O_2 разложение вновь инициируется и заканчивается полным исчерпанием пероксидов. По-видимому, при разложении CF_3COOOH возникают соединения, прочно координирующиеся при $V(V)$, препятствующие расходованию CF_3COOOH , но не мешающие распаду H_2O_2 . Таким веществом может быть HF , дающий с $V(V)$ оксофторидный комплекс. Возможно, HF образуется параллельно разложению пероксидов до O_2 и O_3 при катализируемом декарбоксилировании CF_3COOOH :



Разложение H_2O_2 даже в безводных условиях, т.е. в присутствии больших количеств CF_3COOOH , протекает до практически полного исчерпания пероксидов, указывая на необходимость участия в этой реакции свободного H_2O_2 . В то же время нельзя исключить участия обоих гидропероксидов в процессах, ведущих к образованию O_2 и O_3 .

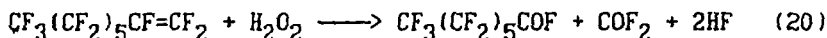
РАЗДЕЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

В CF_3COOH В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЯ $V(V)$.

В системе $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$ даже при $[V(V)] = 10^{-5} - 10^{-3} M$ скорость разложения H_2O_2 слишком велика для измерения ее обычными методами ($t_{1/2} \sim 2$ мин.). Все исследованные субстраты в исследуемой системе расходуются также быстро (5-10 мин при $10-20^\circ C$).

В отсутствие катализатора H_2O_2 в растворе CF_3COOH при $20^\circ C$ медленно эпоксирует ПФО-I (конверсия 60% за 4 часа, выход ОПФО ~40%). Выход перфторгептановой кислоты (ПФГК) не превышает 10%.

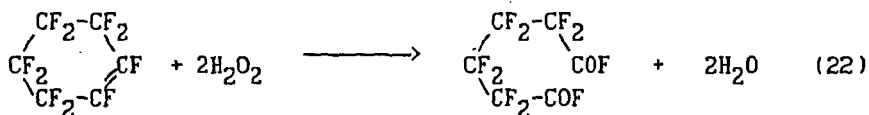
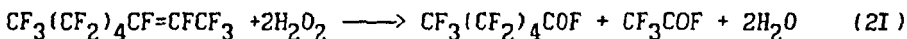
В присутствии соединений $V(V)$ реакция ПФО-I с H_2O_2 образованием до 40% ПФГК (а в безводных условиях ее ФА) и 5-10% ОПФО:



Оба идентифицированных продукта (ОПФО и ФА) устойчивы в условиях окисления, однако их суммарный выход ни в одном из опытов не превышает 75%, указывая на протекание в системе, помимо эпоксииро-

вания и реакции (20), процессов не установленной природы.

Более инертные интернальные перфторолефины (перфтороктен-2, ПФО-2, и перфторциклогексен, ПФЦГ) быстро расщепляются с образованием практически только ФА кислот (перфторгексановой для ПФО-2 и перфторадипиновой для ПФЦГ), оксиды отсутствуют):



Степень конверсии субстратов (η) после исчерпания всей H_2O_2 не зависит от $[\text{V}(\text{V})]=10^{-5}+10^{-3}\text{M}$ и увеличивается с ростом соотношения $R=[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{S}]_0$ (S - субстрат). Критерием реакционной способности субстратов мы выбрали R_S - количество H_2O_2 , необходимое для исчерпания всего субстрата при $[\text{S}]_0=0,1\text{M}$.

Для $[\text{ПФО-I}]_0=0,1\text{M}$ ~100%-ная конверсия достигается при $R_{\text{ПФО-I}}=7$, тогда как для $[\text{ПФО-I}]_0=0,5\text{M}$ значение R снижается до 2,5, приближаясь к стехиометрическому и свидетельствуя о соизмеримости скоростей окисления ПФО-I и разложения H_2O_2 с выделением O_2 и/или O_3 , причем порядок реакции по $[\text{ПФО-I}]_0$, вероятно, выше нуля. $R_{\text{ПФО-2}}=11$ и $R_{\text{ПФЦГ}}\sim 30$ не зависят от $[\text{ПФО-2}]_0$ и $[\text{ПФЦГ}]_0$, указывая на близость к нулю порядка реакции по этим субстратам.

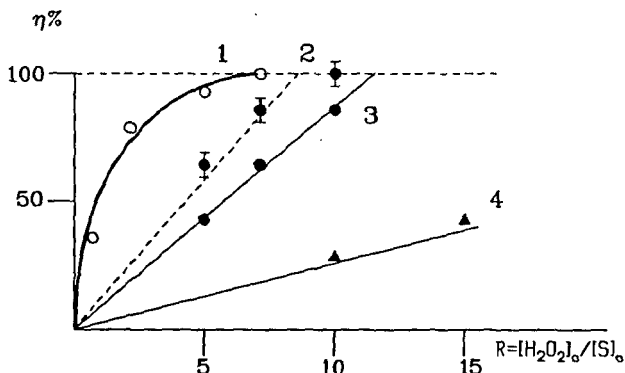


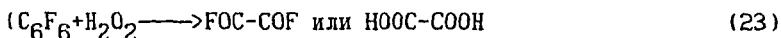
Рис. 5. Зависимость конверсии (η) окисляемого субстрата S от соотношения $R=[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{S}]_0$ в CF_3COOH , $[\text{S}_0]=0,1\text{M}$, $[\text{V}]=10^{-3}\text{M}$, 15°C .

1 - ПФО-I, 2 - ГФБ, 3 - ПФО-2, 4 - ПФЦГ

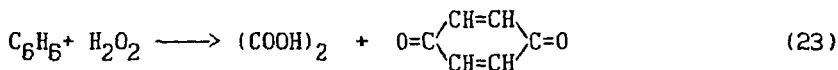
ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

В РАСТВОРЕ CF_3COOH В ПРИСУТСТВИИ $V(V)$.

Малоактивный в реакциях окисления гексафторбензол (ГФБ) расходуется в наших условиях так же быстро, как и перфторолефины, с образованием шавелевой кислоты (в безводных условиях - ее ФА) с выходом 0,3 моль на 1 моль израсходованного ГФБ:



При окислении бензола (Б) найдено такое же количество $(COOH)_2$ и, кроме того, качественно обнаружено присутствие п-бензохинона:



Реакционные способности всех субстратов в системе $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$ соизмеримы ($SI_0=0$, $IM R_{ГФБ}=7$ и $R_B=5$, рис. 5) и уменьшаются в ряду



Методом конкурирующих реакций было исследовано окисление ряда производных Б и ГФБ. Согласно данным табл. I, электронодонорные заместители ускоряют расходование арена, а электроноакцепторные - замедляют. Однако скорости окисления всех субстратов лежат в пределах одного порядка, т.е. слабо зависят от природы заместителя. Этот факт может указывать на незначительную степень переноса заряда с электрофильной частицы на ароматическое ядро в активированном комплексе лимитирующей стадии, свидетельствуя о малой вероятности участия в окислении частицы типа HO^+ .

ТАБЛИЦА I. Относительные скорости расходования производных бензола в среде $CF_3COOH-(CF_3CO)_2O$, 10^0 , $[V(V)] \sim 10^{-3}M$.

окисляемый субстрат	$\frac{[ПБ]_0}{[Б]_0}$	$\frac{[ПБ]}{[Б]_0}$	$\frac{[Б]}{[Б]_0}$	$k_{ПБ}/k_B$, рассчитанное для разных порядков реакции (n)		
				n=0	n=1	n=2
FC_6H_5	1,12	0,74	0,54	0,63	0,49	0,37
$CF_3C_6H_5$	1,18	0,33	0,55	0,45	0,31	0,21
m-(CF_3) $_2C_6H_4$	0,91	0,82	0,28	0,23	0,16	0,10
$CF_3C_6F_5$	1,02	0,73	0,18	0,34	0,18	0,08
C_6F_6	0,97	0,48	0,25	0,67	0,53	0,37
$CH_3C_6H_5$	0,88	0,48	0,56	1,04	1,27	1,57
m-(CH_3) $_2C_6H_4$	0,79	0,12	0,51	1,43	3,15	9,43
нафталин	1,03	0,15	0,54	1,90	3,08	6,45

Быстрое и глубокое окисление перфторолефинов и аренов свидетельствует о том, что в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V}(\text{V})/\text{CF}_3\text{COOH}$ образуются сильные окислители, ответственные за эти процессы.

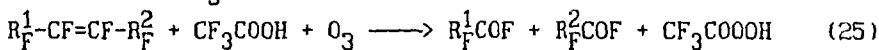
При разложении H_2O_2 возможно выделение $\text{O}_2(^3\Sigma_u^- \text{ и } ^1\Delta_g)$. Эти формы O_2 в наших условиях неактивны: $^1\text{O}_2$ взаимодействует с электронодефицитными олефинами на несколько порядков медленнее, чем дезактивируется в жидкой фазе, т.е. для достижения ~100%-ной конверсии субстрата потребовался бы как минимум 100-кратный избыток H_2O_2 , что противоречит опытным данным (рис. 5); $\text{O}_2(^3\Sigma_u^-)$ медленно и селективно (см. стр. 3-6) эпоксидирует только терминальные перфторолефины, в исследуемой же системе окисляются также интернальные перфторолефины и арены, а эпоксид (до 5%) образуется только в случае ПФО-1.

Выделение значительных количеств O_3 при разложении H_2O_2 в исследуемой системе связано, по-видимому, с превращениями ряда короткоживущих и очень реакционноспособных комплексов $\text{V}(\text{V})$, где лигандами могут быть пероксогруппы или CF_3COOH . Как O_3 , так и комплексы такого типа могли бы быть ответственны за окисление субстратов.

ОЗОНИРОВАНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ CF_3COOH .

Для выяснения роли свободного озона в окислении ПФО-1, ПФО-2, ГФБ и ПФЦГ в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V}(\text{V})/\text{CF}_3\text{COOH}$ изучено озонирование этих субстратов в CF_3COOH при $-18-0^\circ\text{C}$.

По данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F первичными продуктами озонирования ПФО-1 и ПФО-2 являются соответствующие ФА с выходом до 100%, что необычно для озонирования. Титрование водным KMnO_4 обнаружило в реакционных растворах перекисное соединение в количествах, соизмеримых с количеством образующихся ФА. Высокая селективность реакции по ФА исключает образование перфторацилпероксидов типа $\text{R}_\text{F}\text{COOOH}$ ($\text{R}_\text{F}=\text{C}_6\text{F}_{13}$ или C_5F_{11}). Наиболее вероятно, что титруемое KMnO_4 соединение представляет собой CF_3COOOH :



В условиях наших опытов конверсия и скорость расходования перфторолефинов практически не зависят от скорости потока газа в интервале 88-160 мл/мин и от температуры в интервале $-18-0^\circ\text{C}$.

Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой расходования ПФО-1, за исключением небольшого начального участка, линейна, указывая на первый порядок реакции по текущей [ПФО-1] в стационарном режиме озонирования, и описывается уравнением

$$\lg[\text{ПФО-1}] = \lg[\text{ПФО-1}]_0 - k_{25}(t-t_{\text{инд}}) \quad (26)$$

где $[\text{ПФО-1}]$ и $[\text{ПФО-1}]_0$ — текущая и начальная концентрации ПФО-1,

$t_{\text{инд}}$ - период индукции, обусловленный либо насыщением раствора O_3 , либо достижением стационарной концентрации частиц, ведущих процесс.

Для $[PFO-1] = 0,2 \text{ M}$ и $[O_3] = 6\% \text{ об.}$ найдено $k_{25} = (1,63 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $t_{\text{инд}} = 192 \pm 6 \text{ с.}$

Методом конкурирующих реакций оценили относительные константы скорости ПФО-1, ПФО-2 и ГФБ, рассчитанные по формуле для реакции первого порядка: $k_X/k_{PFO-1} = \lg([X]/[X]_0) / \lg([PFO-1]/[PFO-1]_0)$ (27) ($[X]$ и $[X]_0$ - текущая и начальная концентрации ПФО-2 или ГФБ). Вычислено $k_{PFO-2}/k_{PFO-1} = 1,57$ и $k_{ГФБ}/k_{PFO-1} = 0,26$. ПФЦГ в реакцию (25) не вступает. То, что интернальный перфторолефин окисляется быстрее терминального очень необычно для химии перфторолефинов.

Реакционная способность субстратов при озонировании в CF_3COOH уменьшается в ряду ПФО-2 > ПФО-1 > ГФБ >> ПФЦГ. Эта последовательность обратна ряду (24), найденному для системы $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$, где ПФО-1 реагирует в 1,5 раза активнее, чем ПФО-2. Более того, ПФЦГ инертен по отношению к озону, тогда как количество H_2O_2 , требуемое для исчерпания ПФЦГ (R_{PFCG}) всего в 3 раза выше R_{PFO-2} .

Все эти данные однозначно исключают свободный O_3 из числа активных окислителей изученных субстратов в системе $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$.

Найденная в этой работе реакция озонирования субстратов в CF_3COOH в ряде аспектов необычна для химии озона. Добавление сильных протонных кислот не изменяет ни степень конверсии субстрата, ни k_{25} , что исключает участие в реакции частиц типа HO_3^+ . В продуктах реакции отсутствуют озониды, а выход эпоксидов необычно мал. Первым актом озонирования в этих условиях, возможно, является взаимодействие O_3 с CF_3COOH с образованием тетроксидов $CF_3CO-OOOH$. Такие соединения, содержащие цепочки из трех и более атомов O, могут быть донорами 1O_2 . Таким образом, три атома O молекулы озона перераспределяются с помощью тетроксидов между молекулой субстрата и молекулой CF_3COOH с образованием CF_3COOH и ФА (через промежуточное образование диоксетана):

$$CF_3COOH + O_3 \longrightarrow [CF_3COOOOH] \quad (28)$$

$$[CF_3COOOOH] + R_F^1-CF=CF-R_F^2 \longrightarrow R_F^1COF + R_F^2COF + CF_3COOH \quad (29)$$

Эти данные ставят под сомнение участие диоксетанов в эпоксидировании перфторолефинов молекулярным оксигеном.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СРЕДЕ CF_3COOH В ПРИСУТСТВИИ $V(V)$.

Присутствие ГФБ, бензола и циклогексана в реакционной смеси полностью блокирует выделение O_3 , ПФО-1 уменьшает количество выделяющегося O_3 в ~ 5 раз, ПФО-2 и ПФЦГ не влияет на количество O_3 .

Полученные данные нельзя объяснить различием реакционной способности субстратов по отношению к O_3 (см. стр. 14), вместе с тем эти факты подтверждают предположение о том, что за окисление в изучаемой системе ответственны комплексы $V(V)$, предшественники O_3 .

Для случая образования только одного такого промежуточного комплекса справедлива следующая минимальная кинетическая схема:

СХЕМА 2.

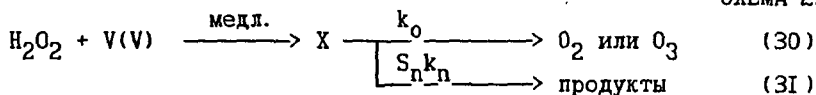


Схема (2) хорошо описывает окисление ПФО-1 с $k_o/k_{\text{ПФО-1}} = (6,9 \pm 0,2)M$ для $R_{\text{ПФО-1}} = 1 \cdot 7$, $[ПФО-1]_0 = 0,1M$, $[V(V)] = 10^{-3}M$ и $0^\circ C$, но не удовлетворяет данным для ПФО-2, что указывает на различия в механизмах окисления интернальных и терминальных перфторолефинов.

Вывод о различии в механизмах окисления субстратов различной природы в системе $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$ подтверждается также неприменимостью метода конкурирующих реакций для определения относительной реакционной способности изучаемых соединений.

Субстраты попарно окисляли в одном реакционном растворе и рассчитывали отношения констант скорости по формуле для реакции первого порядка: $k_1/k_2 = \lg([S_1]_1/[S_1]_0) / \lg([S_2]_1/[S_2]_0)$ (32)

Из полученных данных следует, что реакционные способности субстратов несоизмеримы и убывают в ряду ГФБ \gg ПФО-1 \gg ПФО-2 $>$ ПФЦГ. Так, при совместном окислении ГФБ с ПФО-1 или ПФО-2 (при равных начальных концентрациях) степень конверсии ГФБ $\sim 90\%$, тогда как для любого олефина она не превышает 10% . При совместном окислении ПФО-1 и ПФО-2 конверсия ПФО-1 равна 86% , а ПФО-2 - всего 9% . Циклогексан (ЦГ) блокирует как выделение O_3 , так и расходование всех исследованных субстратов при их совместном окислении.

Отношение константы скорости реакции ГФБ с активным окислителем к аналогичной константе для ПФО-2, рассчитанное из результатов опытов по совместному окислению по формуле

$$k_{\text{ГФБ}}/k_{\text{ПФО-2}} = (k_{\text{ГФБ}}/k_{\text{ПФО-1}}) (k_{\text{ПФО-1}}/k_{\text{ПФО-2}}) \approx 5 \cdot 10^3. \quad (33)$$

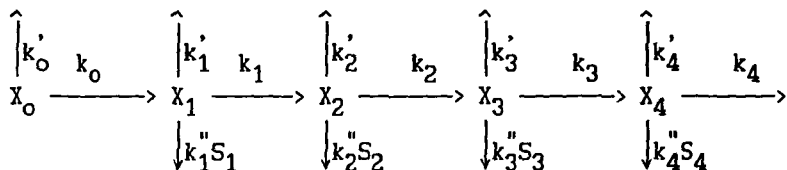
что противоречит данным о соизмеримости скоростей окисления всех исследованных веществ (см. стр. 10).

Все эти несоответствия опытных данных схеме (2) связаны, по-видимому, с тем, что в изучаемой системе формируется не один, а несколько активных интермедиатов. С этим выводом согласуется и зависимость выхода O_3 при разложении H_2O_2 от присутствия в реакционной смеси того или иного субстрата.

Заметим, что за окисление обоих интернальных перфторолефинов ответственна одна и та же частица, т.к. относительная реакционная способность ПФО-2 и ПФЦГ, оцененная из опытов по совместному окислению $k_{\text{ПФО-2}}/k_{\text{ПФЦГ}}=3$, совпадает с данными по их отдельному окислению ($R_{\text{ПФО-2}}/R_{\text{ПФЦГ}} \sim 3$). То же относится к аренам, т.к. скорости их совместного и отдельного окисления соизмеримы и взаимного блокирования не наблюдается (см. стр. 10).

Таким образом, можно предположить, что в каталитической системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V}(\text{V})/\text{CF}_3\text{COOH}$ образуется как минимум 4 типа активных частиц - X_1, X_2, X_3 и X_4 - каждая из которых ответственна за окисление субстратов определенной природы: X_1 за окисление ЦГ (S_1), X_2 - аренов (S_2), X_3 - ПФО-I (S_3) и X_4 - за окисление ПФО-2 и ПФЦГ (S_4):

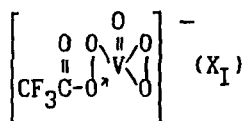
СХЕМА 3



На схеме указаны константы скоростей образования активных частиц (k_n), дезактивации с выделением O_2 или O_3 (k''_n) и взаимодействия активной частицы с соответствующим субстратом (k'_n).

Цепочка превращений активных комплексов, концентрации которых стационарны, может объяснить наблюдаемое прекращение окисления одного субстрата в присутствии другого. Так например, ГФБ по схеме (3) реагирует с X_2 и блокирует окисление других (не ароматических) субстратов, т.е. стационарные концентрации частиц X_3 и X_4 в присутствии ГФБ сильно падают. Такое может случиться при условии, что скорость реакции X_2 с ГФБ должна быть много выше скорости ее превращения в X_3 : $k_2[\text{ГФБ}] \gg k_2$. Аналогично объясняется блокирование окисления ПФО-2 в присутствии ПФО-I: $k_3[\text{ПФО-I}] \gg k_3$.

ЦГ, останавливающий окисление всех исследованных субстратов, понижает также выход CO_2 и HF , продуктов каталитического декарбонирования CF_3COOH . Возможно, в состав комплекса $\text{V}(\text{V})$, ответственного за расщепление ЦГ, входят как лиганды (O_2^{2-}) -группа и CF_3COOH или CF_3COO^- , например:

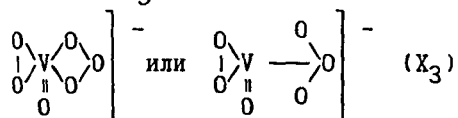


ЦГ, реагируя с таким комплексом, будет конкурировать с его распадом, в том числе и с образованием CO_2 и HF .

Можно предположить, что растворенное в CF_3COOH соединение V(V) взаимодействует с H_2O_2 , образуя монопероксиокомплекс $\text{V}^{\text{V}}(\text{O}_2)$ (X_0 , схема 3). Образование активных частиц X_1 - X_4 лимитирует скорость присоединения CF_3COOH к X_0 . H_2O_2 образует с V(V) более прочные комплексы, чем CF_3COOH , поэтому следует учесть присоединение к X_0 также и H_2O_2 (K_0 , схема 3), приводящее к частицам, неактивным в окислении исследованных субстратов и образовании O_3 , но участвующим в других маршрутах разложения H_2O_2 , по всей вероятности, до O_2 .

ПФ0-I, по-видимому, взаимодействует с частицей, ответственной за образование O_3 . С этим согласуется адекватность схемы (2) данным по окислению ПФ0-I: X_3 , окисляющий ПФ0-I, параллельно распадается с образованием O_3 , причем выделение O_3 в присутствии ПФ0-I не прекращается, т. к. скорости обеих реакций соизмеримы: при $[\text{ПФ0-I}]_0 = 0,1\text{M}$ ($k_0/k_{\text{ПФ0-I}}\text{I} \times [\text{ПФ0-I}]_0 \sim 0,7$ (см. схему 2 на стр. 13).

Наиболее вероятный источник O_3 - комплекс V(V) , образованный с участием трех молекул пероксида, и содержащий "заготовку" озона - лиганд O_3^{2-} , либо комплекс с озоном. Т.е. X_3 , реагирующий с ПФ0-I, представляет собой комплекс типа

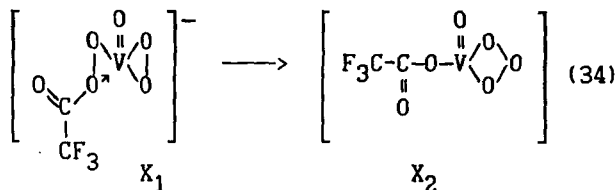


Образование O_3 по стехиометрии требует участия трех молекул гидропероксида, тогда как комплекс X_1 образован с участием двух молекул. При рассмотрении кинетической модели следует предусмотреть возможность присоединения третьей молекулы гидропероксида к одному из активных интермедиатов. Есть две возможности для такого присоединения: а) реакция X_1 с H_2O_2 с образованием $[\text{V}^{\text{V}}(\text{O}_2)_3]^-$

б) изомеризация X_1 в X_2 и присоединение H_2O_2 уже к X_2 .

Маршрут (а) фактически идентичен механизму разложения H_2O_2 в AcOH/V(V) (с заменой AcOH на CF_3COOH). Мы не можем категорически исключить то, что комплекс X_2 , окисляющий арены и непосредственно предшествующий X_3 , представляет собой $\text{V}^{\text{V}}(\text{O}_2)_3$: именно такие комплексы ответственны за окисление ароматической системы антраценов в AcOH . Однако при разложении H_2O_2 в AcOH/V(V) образуется лишь ~1% O_3 . Кроме того, формально X_1 - дипероксиокомплекс. Третья молекула пероксида присоединяется к таким комплексам по крайней мере на порядок медленнее, чем первые две. По схеме 3 стадия образования X_2 из X_1 , следующая сразу за лимитирующей, должна быть быстрой.

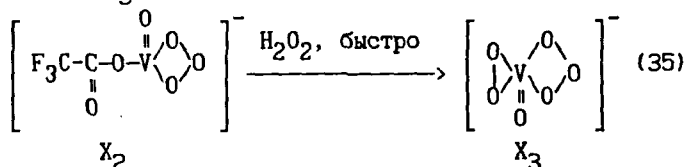
Можно предположить, что третья молекула гидропероксида присоединяется к частице X_2 , образующейся без участия H_2O_2 в результате внутрисферной перегруппировки X_1 и содержащей, подобно комплексу X_3 , лиганд O_3^{2-} :



Эта реакция представляет собой по существу внутрисферное окисление координированной на $V(V)$ пероксогруппы также координированным на атоме $V(V)$ CF_3COO^- : $O_2^{2-} + ^-OOC(O)CF_3 \longrightarrow O_3^{2-} + CF_3COO^-$ (52)

CF_3COOH - сильный окислитель, и такая реакция в принципе возможна. Образующийся в результате комплекс X_2 , содержащий O_3^{2-} -лиганд, не может выделять O_3 , но должен, видимо, быть способным выделять или передавать 1O_2 на субстрат, в нашем случае - на арены.

Плохо координирующийся лиганд CF_3COO^- в комплексе X_2 может при взаимодействии с H_2O_2 легко и быстро замещаться пероксолигандом с образованием комплекса X_3 , ответственного за расходование ПФО-I и образование O_3 :



Экспериментальные данные не позволяют сказать ничего определенного о природе частицы X_4 , предположительно образующейся из X_3 и ответственной за расходование интернальных перфторолефинов.

Независимо от химического содержания, с формально-кинетической точки зрения схема (3) отражает следующий механизм: после димитирующей стадии образуется цепочка активных комплексов, ответственных за окисление субстратов и образование O_2 и O_3 . Каждый комплекс взаимодействует с субстратом определенного вида. Каждый комплекс реагирует с субстратом быстрее, чем превращается в следующий комплекс, почему и наблюдается блокирование окисления одного субстрата в присутствии другого.

Обработка схемы 3 в приближении квазистационарности концентраций активных интермедиатов показала, что она хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, вычисленное количество образующегося O_3 составляет 11,7±1,3%, а найденное экспериментально 10-15%.

Кроме того, экспериментальные точки на рис. 5 хорошо ложатся на кривые, полученные из расчетов по схеме (3).

Согласие экспериментальных данных с теоретическими подтверждает адекватность предложенной схемы образования O_3 и окисления субстратов в системе $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$ реально протекающим процессам.

ВЫВОДЫ

1. С целью выявления путей окисления перфторнасыщенных соединений исследовано взаимодействие терминальных и интернальных перфторолефинов, перфторароматических соединений с молекулярным кислородом в инертных растворителях, пероксидом водорода в присутствии соединений $V(V)$ и с озоном в растворе трифторуксусной кислоты.

2. Для окисления терминальных перфторолефинов молекулярным кислородом предложен радикально-цепной механизм с вырожденным разветвлением, в котором за образование всех конечных продуктов ответственен перфторалкилпероксирадикал. Выход оксида перфторолефина повышается с ростом длины углеродной цепи перфторолефина и в случае перфтороктена-1 может достигать 100%. Наличие предела, к которому стремится выход оксида перфторолефина не падает с увеличением концентрации кислорода, указывает на существование нерадикального пути эпексидирования перфторолефинов молекулярным кислородом.

3. Впервые осуществлено совместное окисление озоном трифторуксусной кислоты и перфторолефинов с количественным образованием трифторпероксиуксусной кислоты и фторангидридов соответствующих перфторкарбоновых кислот.

4. Реакционная способность перфторолефинов при жидкофазном озонировании в трифторуксусной кислоте обратна обычно наблюдаемой в реакциях окисления: интернальный перфторолефин (перфтороктен-2) расходуется в 1,5 раза быстрее терминального (перфтороктена-1).

5. Обнаружена новая реакция каталитического разложения пероксида водорода с образованием озона. В присутствии соединений $V(V)$ в трифторуксусной кислоте выход O_3 достигает 10-15%.

6. Обнаружена реакция каталитического декарбоксилирования трифторнадуксусной кислоты в присутствии соединений $V(V)$.

7. Обнаружена способность системы $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$ быстро и глубоко окислять такие устойчивые к электрофилам соединения как перфторолефины (до 40-100% фторангидридов соответствующих перфторкарбоновых кислот), арены (до 30% шавелевой кислоты или ее фторангидрида в случае гексафторбензола и бензола) и др.

8. В системе $H_2O_2/V(V)/CF_3COOH$ в ряду гексафторбензол - пер-

фтороктен-1 - интернальные перфторолефины (перфтороктен-2, перфторциклогексен) наличие в реакционной смеси предыдущего субстрата останавливает расходование всех последующих. При раздельном окислении скорости расходования субстратов соизмеримы.

9. Предложен механизм окисления субстратов и образования озона в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V(V)}/\text{CF}_3\text{COOH}$, включающий образование в последовательных превращениях ряда оксигенильных комплексов ванадия (V), в том числе комплексов с пероксогруппами, координированным синглетным кислородом, триоксолигандом O_3^{2-} и координированным озоном.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Валов П. И., Моисеева Н. И., Соколов Л. Ф., Соколов С. В., Блумберг Э. А. Кинетические закономерности жидкофазного окисления гексафторпропилена. // Докл. АН СССР. - Т. 225 (1975). - №2. - С. 338.

2. Валов П. И., Моисеева Н. И. Окисление перфтороктена-1 молекулярным кислородом. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1984, - №3, - С. 627.

3. Гехман А. Е., Моисеева Н. И., Блумберг Э. А., Моисеев И. И. Образование озона при каталитическом разложении пероксида водорода, катализированном комплексами ванадия. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1985, хим. - 1985, - №11, - С. 2653.

4. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Минин В. В., Моисеев И. И., Ларин Г. М. Каталитическое гидроперекисное окисление перфтороктена-1 // Тез. докл. на VI Всесоюзной конференции по окислению органических соединений в жидкой фазе. - Львов, - 1986, - Т. II, - С. 98.

5. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Сахаров С. Г., Скибида И. П., Моисеев И. И. Каталитическое гидроперекисное окисление перфторолефинов. // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1986, - №10, - С. 2396.

6. Моисеев И. И., Гехман А. Е., Шишкин Д. И., Моисеева Н. И., Блумберг Э. А. Катализ ванадием (+5) гидроперекисного окисления алканов, перфторолефинов, аренов, перфтораренов. // Тез. докл. на II Всесоюзном симпозиуме по гомогенному катализу. - Донецк, 1988, С. 26.

7. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Блумберг Э. А., Моисеев И. И. Катализируемое ванадием (+5) окисление бензола и его производных гидропероксидами. // Кинетика и катализ. - Т. 29 (1988). - С. 970.

8. Moiseev I. I., Gekhman A. E., Shishkin D. I., Moiseeva N. I., Blumberg E. A. H_2O_2 Reactions Catalyzed by V(+5): Oxidation of Alkanes, Arenes and Unsaturated Perfluorocompounds. // Abstr. of VI International Symposium on Homogeneous Catalysis. - Canada. - Vancouver. - 1988. - P. 28.

9. Моисеева Н. И., Гехман А. Е., Сахаров С. Г., Блумберг Э. А.;

Моисеев И.И. Окисление ненасыщенных перфторсоединений // Докл. АН СССР, - Т. 304 (1989), -N⁰2, -С. 118.

10. Моисеева Н.И., Гехман А.Е., Румянцев Е.С., Климанов В.И., Моисеев И.И. Озонирование перфторолефинов в растворе трифторуксусной кислоты // Изв. АН СССР. Сер. химич., -1989, -N⁰7, -С. 1706.

11. Моисеева Н.И., Гехман А.Е., Румянцев Е.С., Климанов В.И., Сахаров С.Г., Моисеев И.И. Озонирование перфторненасыщенных соединений в растворе трифторуксусной кислоты // Докл. АН СССР, - Т. 309 (1989), N⁰5, -С. 1136.

12. Гехман А.Е., Моисеева Н.И., Шишкин Д.И., Румянцев Е.С., Моисеев И.И. Окисление перфторненасыщенных соединений и циклогексана озоном и пероксидом водорода в растворе трифторуксусной кислоты // Тез. докл. на XIV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, -Ташкент, -Москва, -Наука, -Т. I (1989), -С, 62.

13. Moiseeva N.I., Gekhman A.E., Rumjantsev E.S., Moiseev I.I. Ozonolysis of Unsaturated Perfluorocompounds: Anomalous Behavior of Substrates. // Journ. of Fluor. Chem. - V. 42 (1989), -P. 204.

14. Moiseev I.I., Gekhman A.E., Moiseeva N.I., Shishkin D.I. Molecular Ways for H₂O₂ Activation. // Proceedings of I Soviet-Chinese Seminar on Catalysis, Novosibirsk (1990), in press.

15. Gekhman A.E., Moiseeva N.I., Moiseev I.I. Catalytic Hydroperoxide Oxidation: New Reactions of H₂O₂. // Abstr. of Lect. and Posters of XXVIII International Conference on Coordination Chemistry. - GDR. - Gera. - 1990. P. S-F3.

16. Moiseeva N.I., Gekhman A.E., Moiseev I.I. Oxidation of Unsaturated Perfluorocarbons. // Abstr. of Lect. and Posters of VII International Symposium on Homogeneous Catalysis. - France. - Lyon. - 1990. P-86.

17. Гехман А.Е., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. Пероксокомплексы ванадия (V) в катализе превращений пероксида водорода в трифторуксусной кислоте. // Координационная химия. - Т. 18 (1992), - №1, - С. 3-25.

18. Moiseeva N.I., Gekhman A.E., Moiseev I.I. Hydrogen Peroxide Decomposition Catalyzed by Vanadium (V) Compounds in Trifluoroacetic Acid Solution. // Gazzetta Chimica Italiana. V. 122 (1992). -No 5. P. 187-193