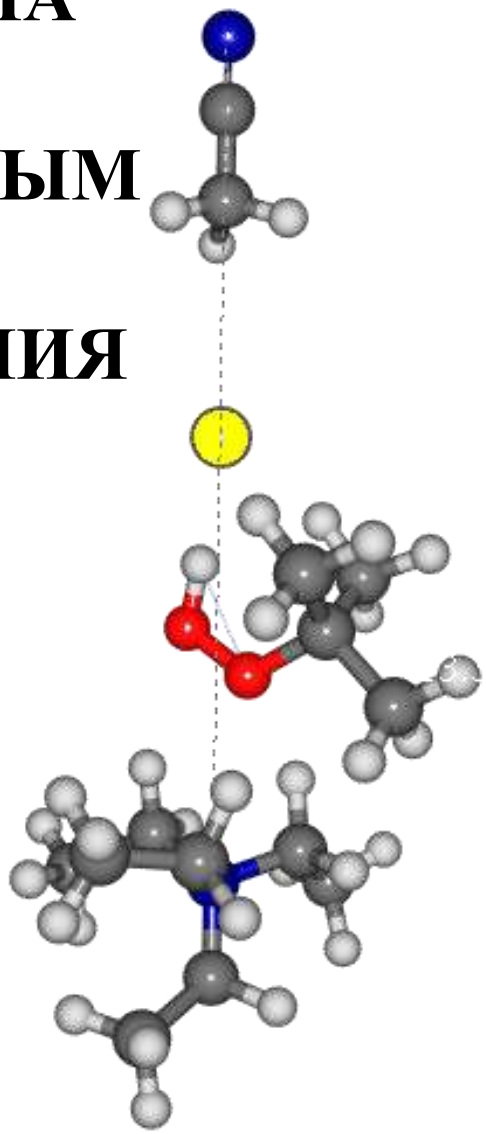
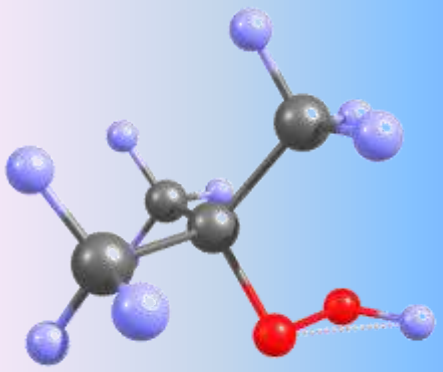
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДА *ТРЕТ* - БУТИЛА С БРОМИДАМИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ



Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Туровский Н.А., Зубрицкий М.Ю., Гребенюк С.А.

ГИДРОПЕРОКСИДЫ:



- *источники свободных радикалов*
- *селективные окислители в промышленных процессах*
- *инициаторы свободно-радикальных процессов (вулканизация, структурирование)*
- *реакционноспособные модификаторы органических соединений*
- *менее опасны, чем 70% раствор H_2O_2 в воде или $CH_3C(O)OOH$*
- *растворимы в полярных и неполярных растворителях*
- *термически стабильны*

Объект и методы исследования

$$\text{RO-OH} + \text{Alk}_4\text{NBr} \underset{}{\overset{K_C}{\rightleftharpoons}} [\text{КОМПЛЕКС}] \xrightarrow{k_d} \text{ПРОДУКТЫ}$$

RO-OH:
$(CH_3)_3CO$-OH,
4-CH_3-Ph-$C(CH_3)_2$-CH_2-$(CH_3)_2CO$-OH
(R$(CH_3)_2CO$-OH)

Alk_4NBr:
Me_4NBr, Et_4NBr,
Pr_4NBr, Bu_4NBr

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:

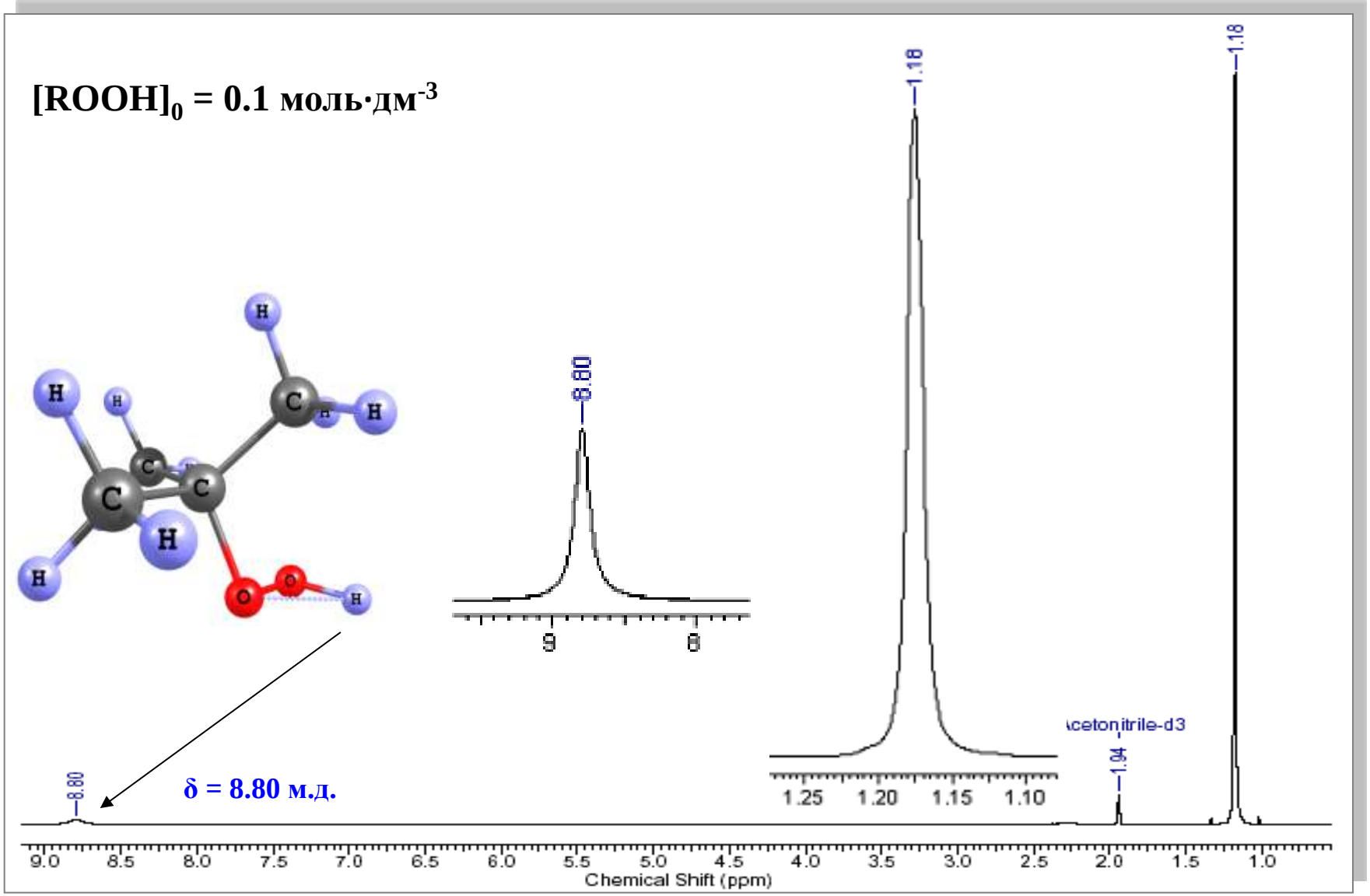
экспериментальные

ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ
ЙОДОМЕТРИЯ
АРГЕНТОМЕТРИЯ

расчетные

MP2/6-31G(d,p)
GIAO
PCM

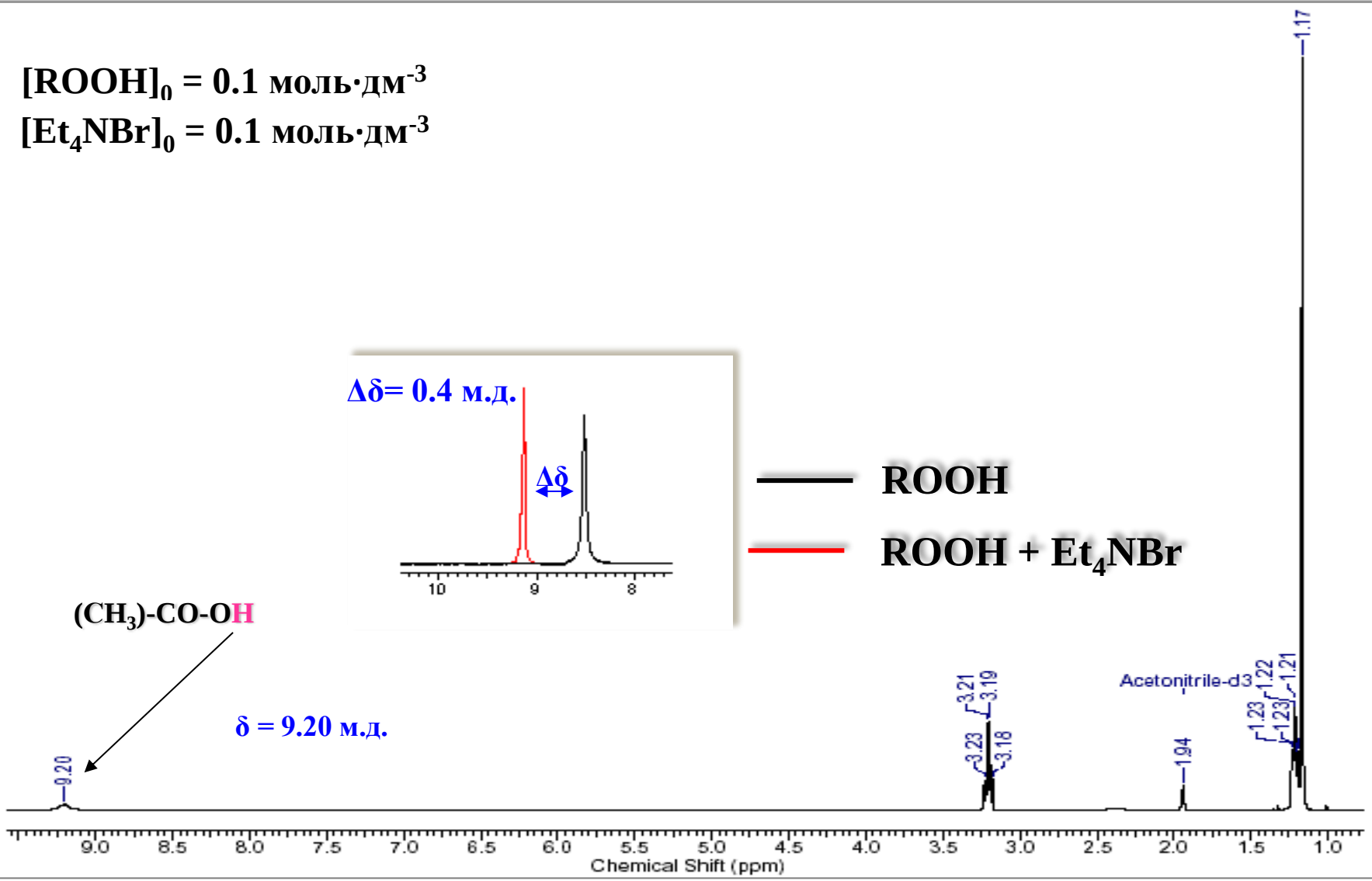
ЯМР ^{1}H спектр гидропероксида *трет* - бутила в CD_3CN при 298 K



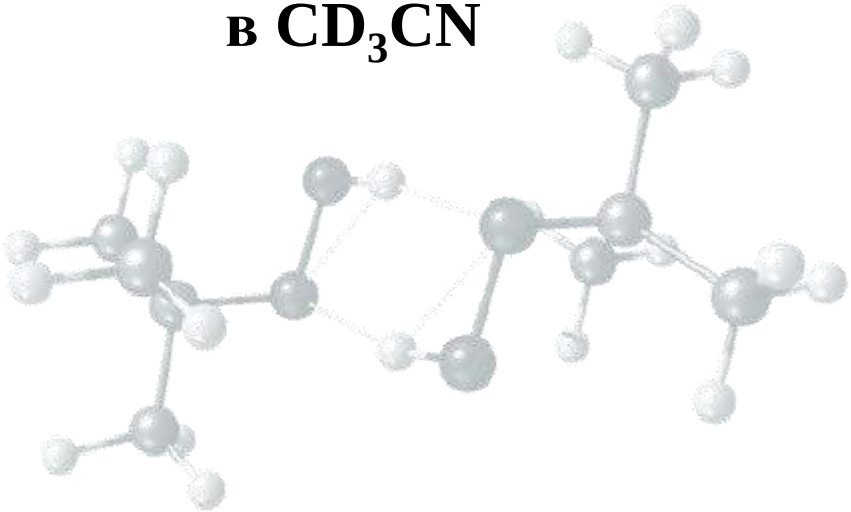
ЯМР ^{1}H спектр смеси гидропероксида *трет* – бутила с Et_4NBr в CD_3CN при 298 K

$[ROOH]_0$ = 0.1 моль·дм$^{-3}$

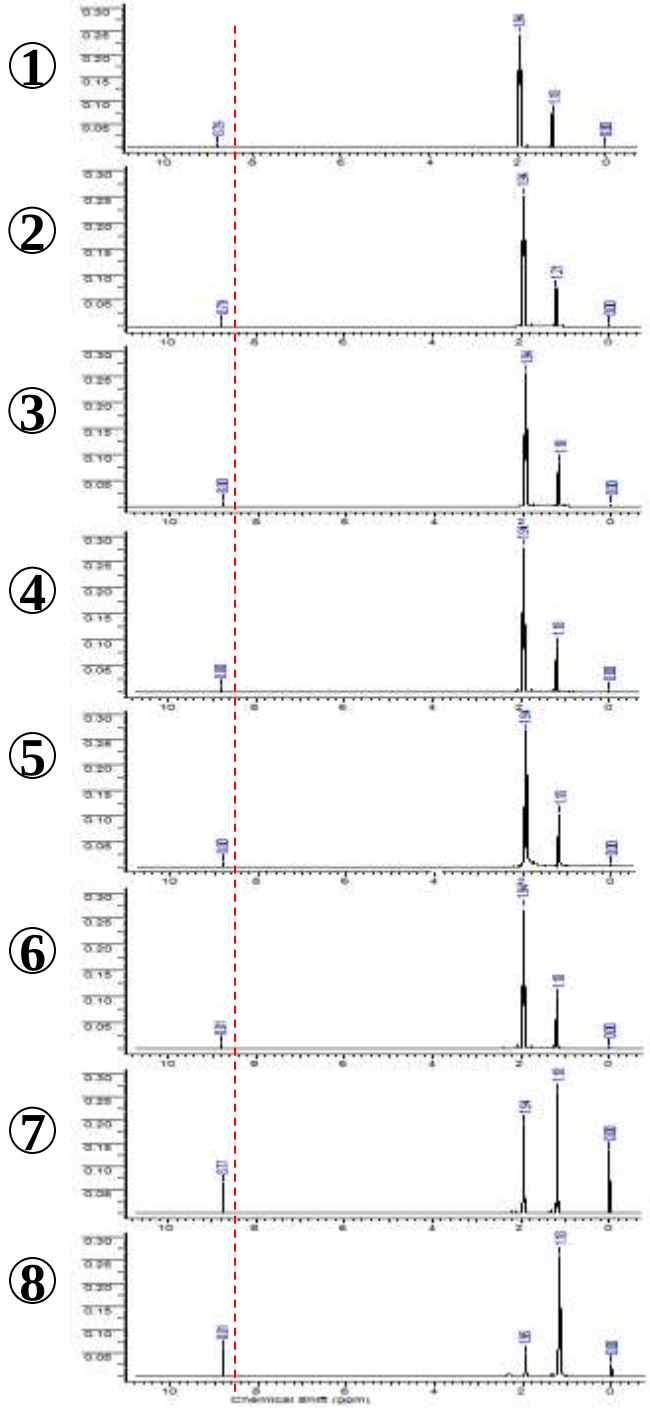
$[Et_4NBr]_0$ = 0.1 моль·дм$^{-3}$



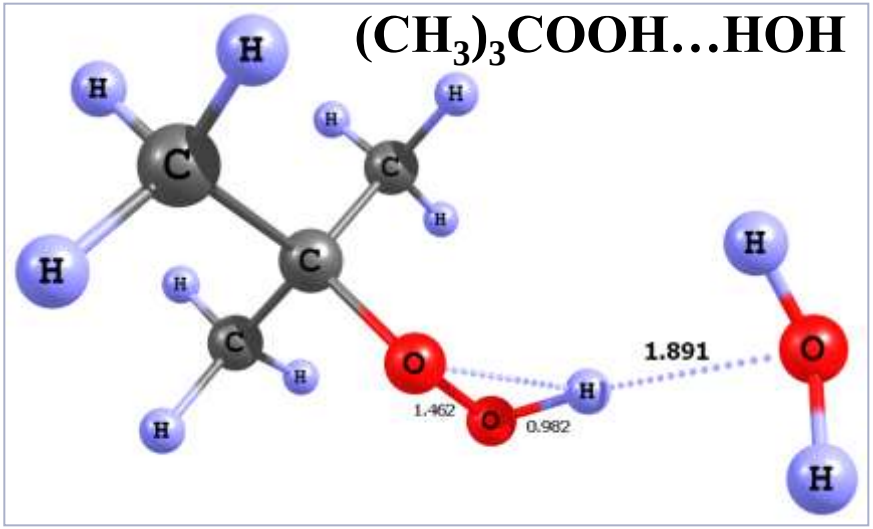
Влияние концентрации $(CH_3)_3CO\text{-}OH$ на параметры его ЯМР ^1H спектра в CD_3CN



№ п/п	$[(CH_3)_3COOH]_0 \cdot 10^3$, моль·дм$^{-3}$	δ (-CO-OH), м.д.
1	2.10	8.79
2	2.86	8.79
3	3.50	8.80
4	4.04	8.80
5	4.50	8.80
6	4.90	8.81
7	100.00	8.79
8	500.00	8.81

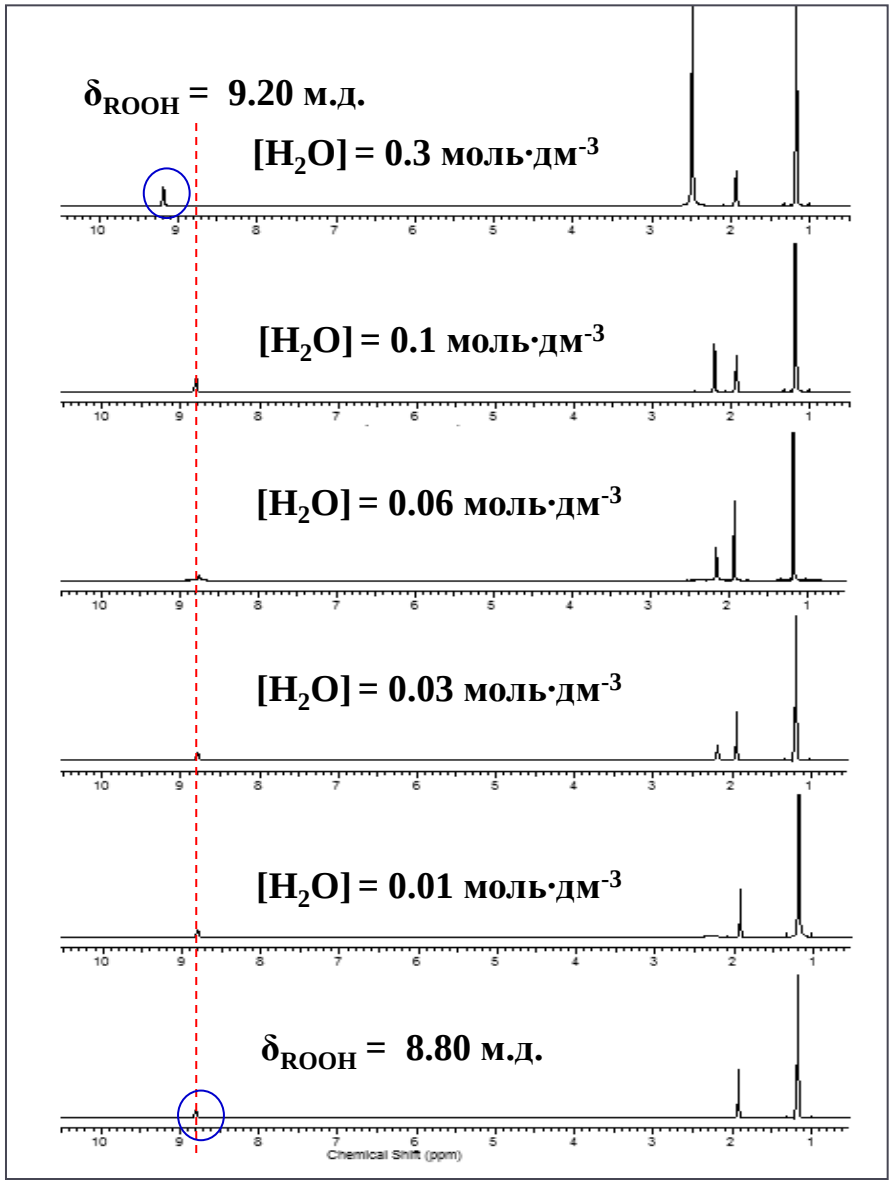


Влияние H_2O на параметры ЯМР ^1H спектра $(CH_3)_3CO\text{-}OH$ в CD_3CN

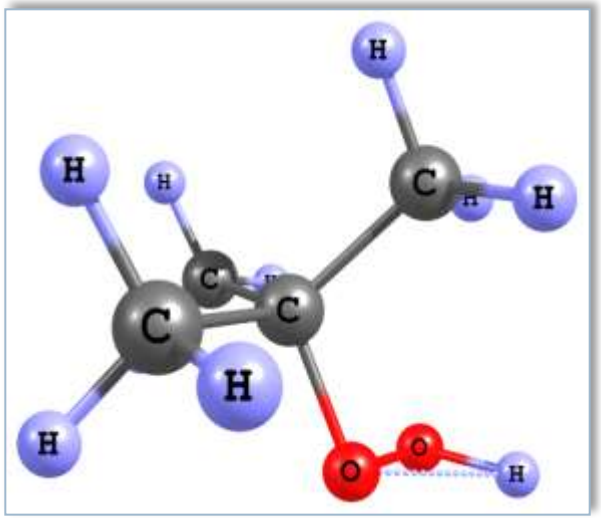


$[(CH_3)_3COOH]_0$ = 0.03 моль·дм$^{-3}$
T = 298K

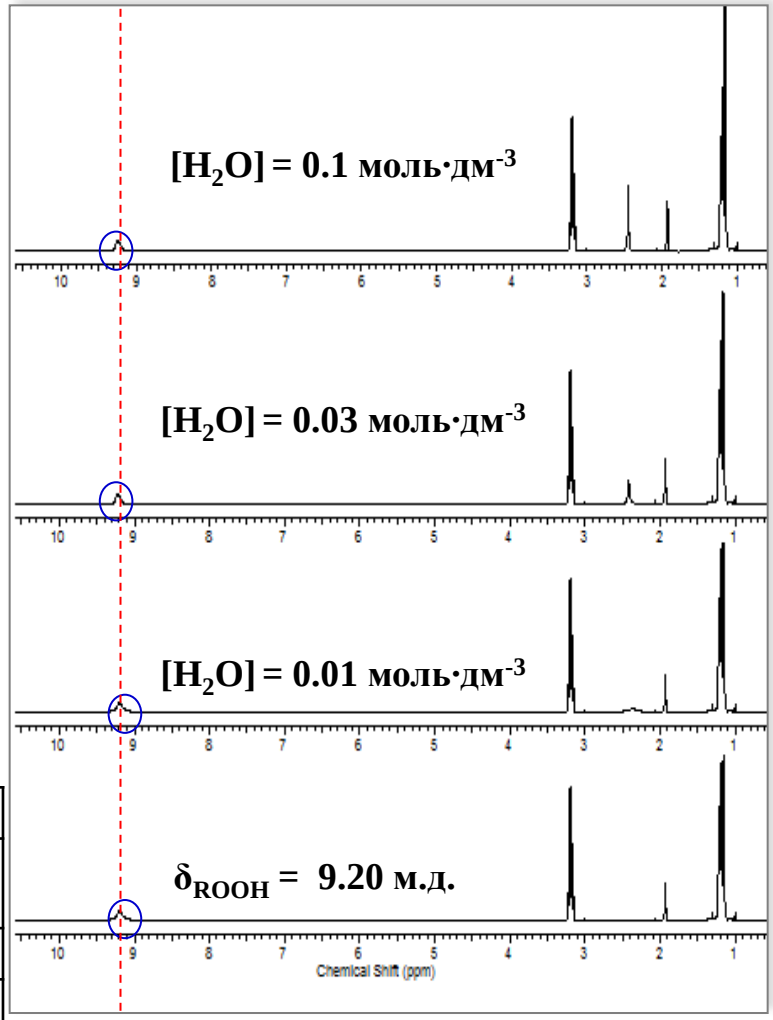
H_2O		$(CH_3)_3CO\text{-}OH$	
$[H_2O]_0$, моль·дм $^{-3}$	δ(-OH), м.д.	δ(-CO-OH), м.д.	δ(-CH_3), м.д.
-	-	8.80	1.18
0.01	2.18	8.80	1.18
0.03	2.18	8.80	1.18
0.06	2.18	8.80	1.18
0.10	2.18	8.81	1.18
0.30	2.50	9.20	1.18



Влияние H_2O на параметры ЯМР ^1H спектра смеси $(CH_3)_3CO\text{-}OH$ и Et_4NBr в CD_3CN



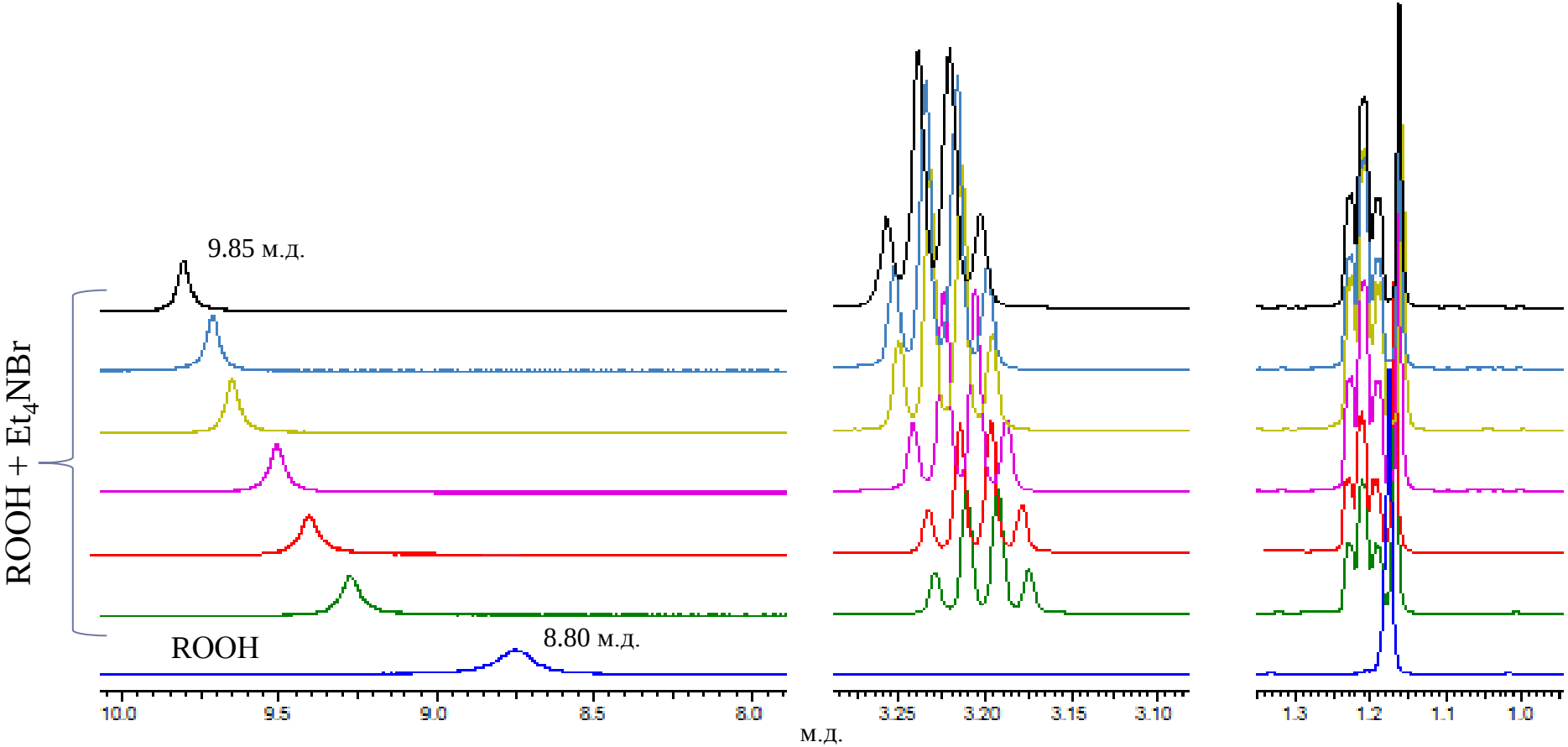
$[(CH_3)_3COOH]_0$ = 0.03 моль·дм$^{-3}$
$[Et_4NBr]_0$ = 0.08 моль·дм$^{-3}$
T = 298 K



H_2O		$(CH_3)_3COOH$		Et_4NBr	
$[H_2O]_0$, моль·дм$^{-3}$	δ(-OH), м.д.	δ(-COOH), м.д.	δ(-CH_3), м.д.	δ(-CH_3), м.д	δ(-CH_2), м.д
-	-	9.20	1.18	1.20	3.20
0.01	2.40	9.20	1.18	1.20	3.20
0.03	2.40	9.20	1.18	1.20	3.20
0.10	2.45	9.20	1.18	1.20	3.20

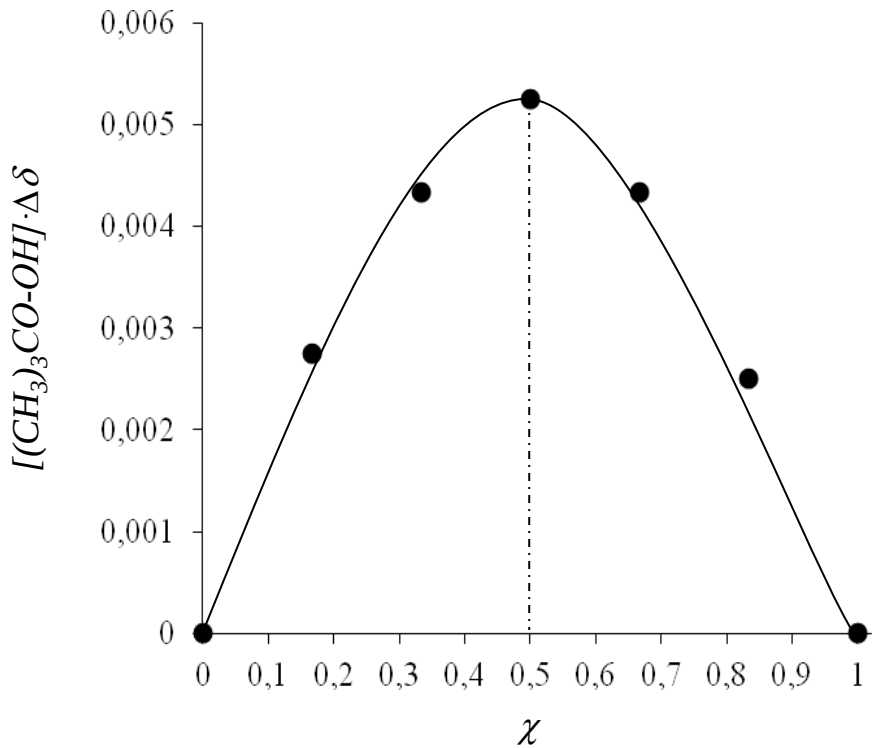
Влияние Et_4NBr на параметры ЯМР ^1H спектра смеси $(CH_3)_3CO\text{-}OH$ и Et_4NBr в CD_3CN

$[(CH_3)_3COOH]_0$ = 0.03 моль·дм$^{-3}$, $[Et_4NBr]_0$ = 0.09 – 0.30 моль·дм$^{-3}$, T = 298 K



Стехиометрия комплекса $(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Et_4NBr$

$$a(CH_3)_3CO\text{-}OH + bEt_4NBr \rightleftharpoons [(CH_3)_3CO\text{-}OH]_a\cdot[Et_4NBr]_b$$



$$x = \frac{a}{a+b}$$

$$x = 0.5$$

$$a = b = 1$$

$[Et_4NBr]_0\cdot10^2$ = 0.05 моль·дм$^{-3}$

$[ROOH]_0\cdot10^2$ = 0.05 моль·дм$^{-3}$

CD_3CN, 298 K

Зависимость величины $\Delta\delta$ от концентрации Et_4NBr

$$\text{RO-OH} + Et_4NBr \xrightleftharpoons{K_C} \text{комплекс}$$

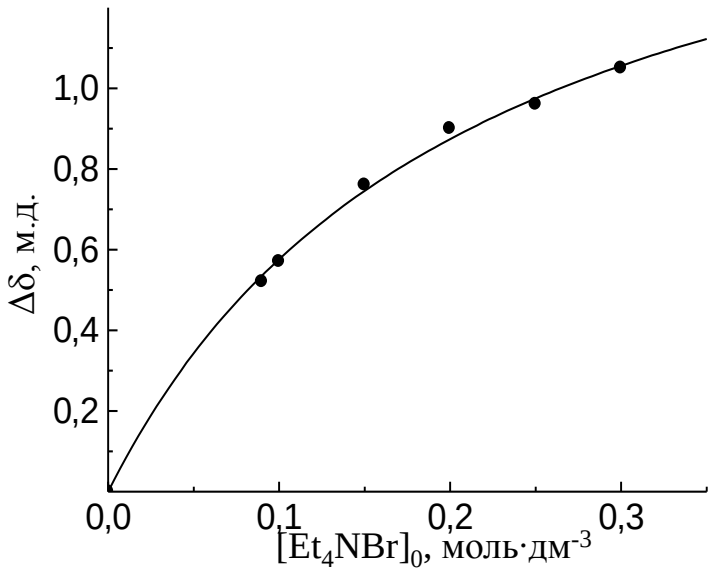
$$\Delta\delta = \frac{K_C \Delta\delta_{max} [Alk_4NBr]_0}{1 + K_C [Alk_4NBr]_0}$$

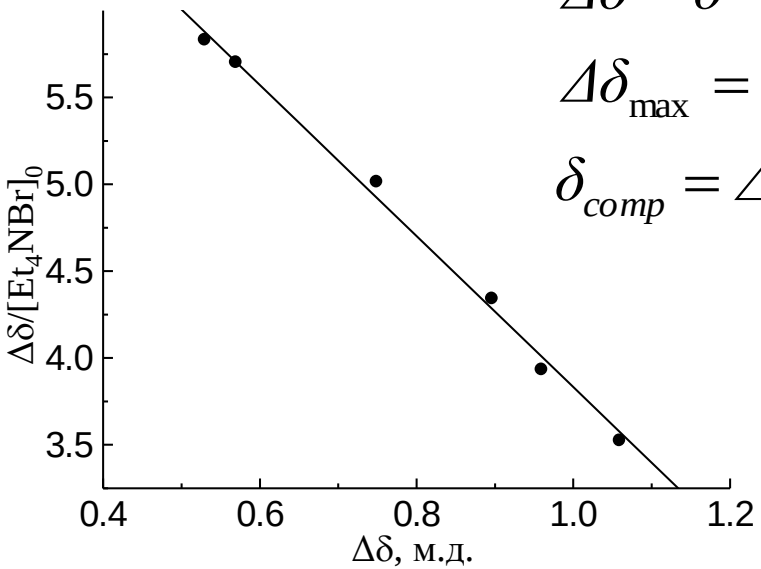
$$\frac{\Delta\delta}{[Alk_4NBr]_0} = K_C \Delta\delta_{max} - K_C \Delta\delta$$

$$\Delta\delta = \delta - \delta_{ROOH}$$

$$\Delta\delta_{max} = \delta_{comp} - \delta_{ROOH}$$

$$\delta_{comp} = \Delta\delta_{max} + \delta_{ROOH}$$

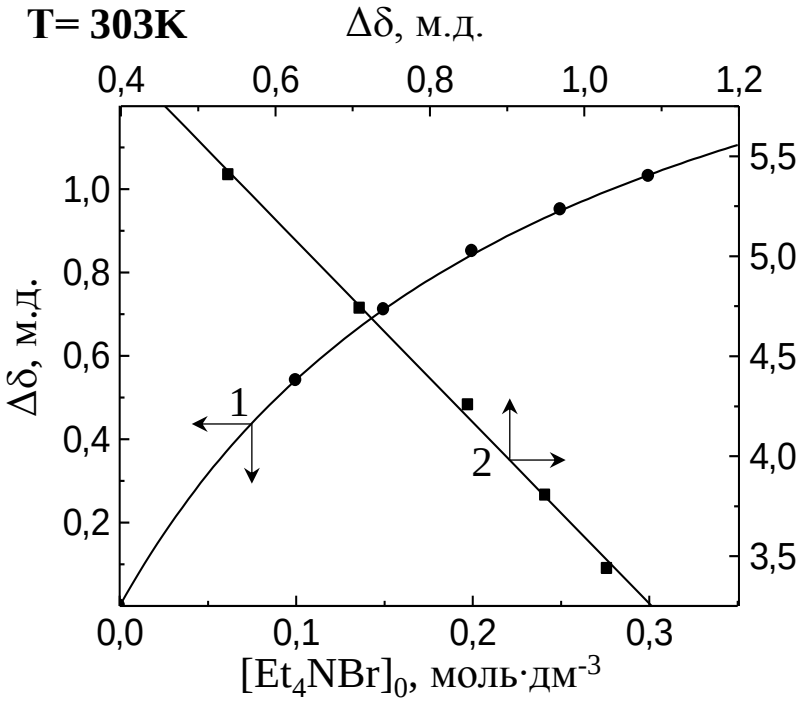


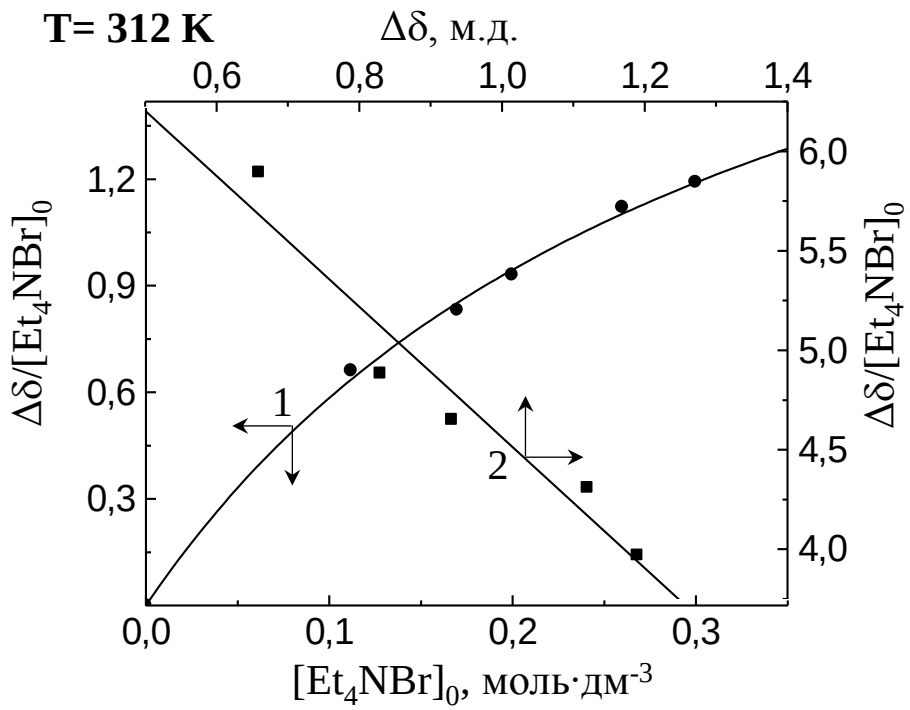


$[(CH_3)_3COOH]_0$ = 0.03 моль·дм$^{-3}$
$[Et_4NBr]_0$ = 0.09 - 0.3 моль·дм$^{-3}$
T = 298 K; растворитель - CD_3CN

K_C = (4.4 ± 0.4) дм^3·моль$^{-1}$
δ_{ROOH} = 8.80 м.д.
$\Delta\delta_{max}$ = (1.83 ± 0.08) м.д.
δ_{comp} = (10.63 ± 0.08) м.д.

Термодинамические параметры образования комплекса $(CH_3)_3CO\text{-}OH...Et_4NBr$

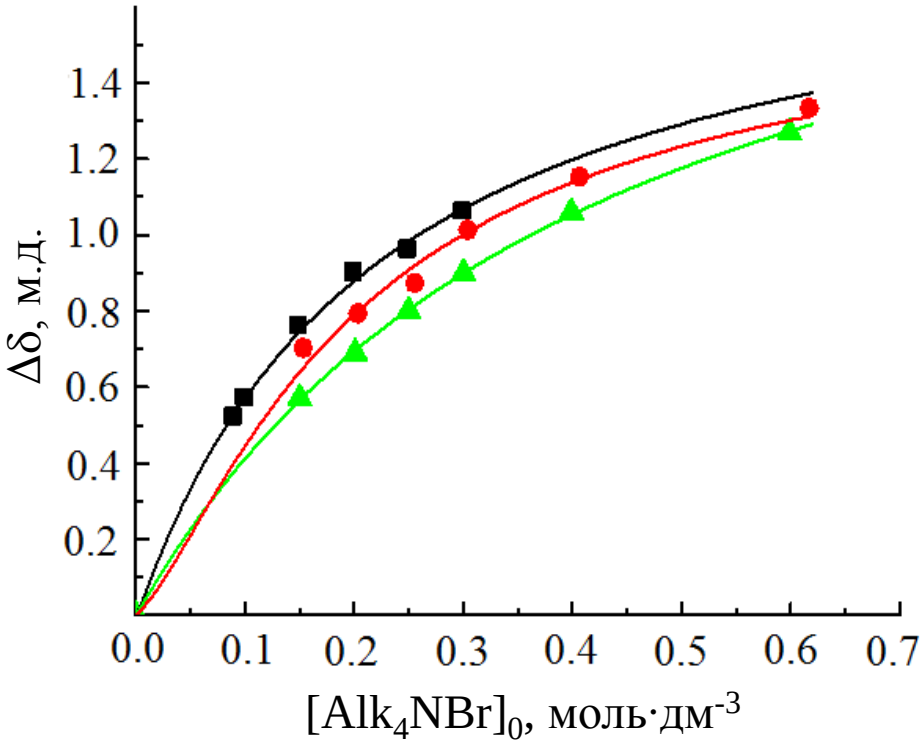


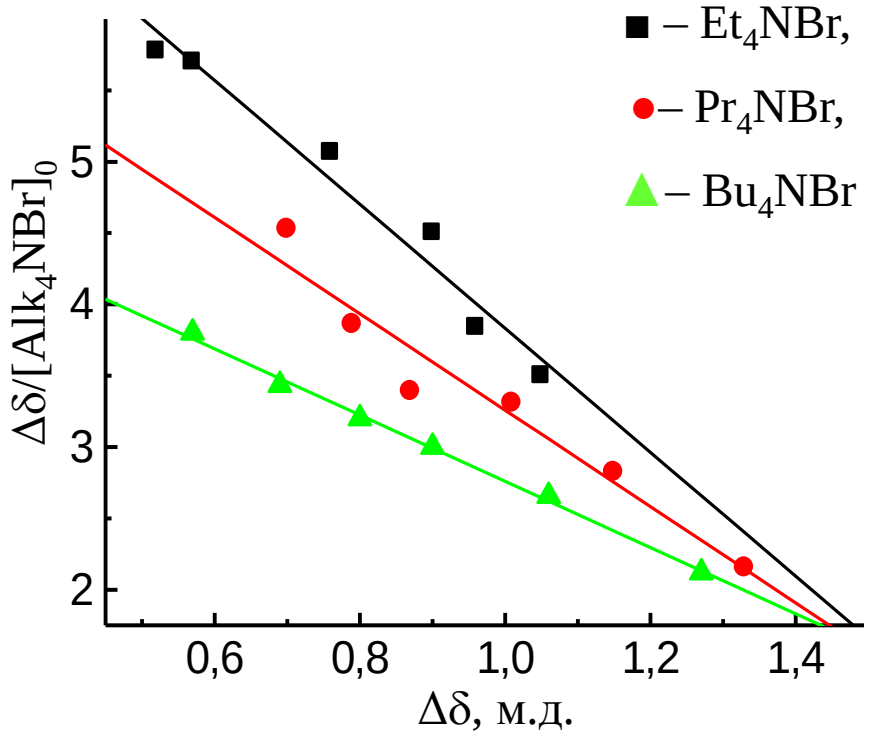


T, K	K_C, дм^3·моль$^{-1}$	δ_{comp}, м.д.	ΔH_{comp}, кДж·моль$^{-1}$	ΔS_{comp}, Дж·моль$^{-1}$·K^{-1}	ΔG_{comp}^{298K} кДж·моль$^{-1}$
298	4.4 ± 0.4	10.63 ± 0.08	- 16 ± 0.7	- 41 ± 2	- 3.7
303	4.0 ± 0.1	10.70 ± 0.02			
312	3.3 ± 0.5	11.1 ± 0.2			

***$[(CH_3)_3CO\text{-}OH]_0$ = 0.03 моль дм$^{-3}$, $[Et_4NBr]_0$ = 0.30 моль·дм$^{-3}$**

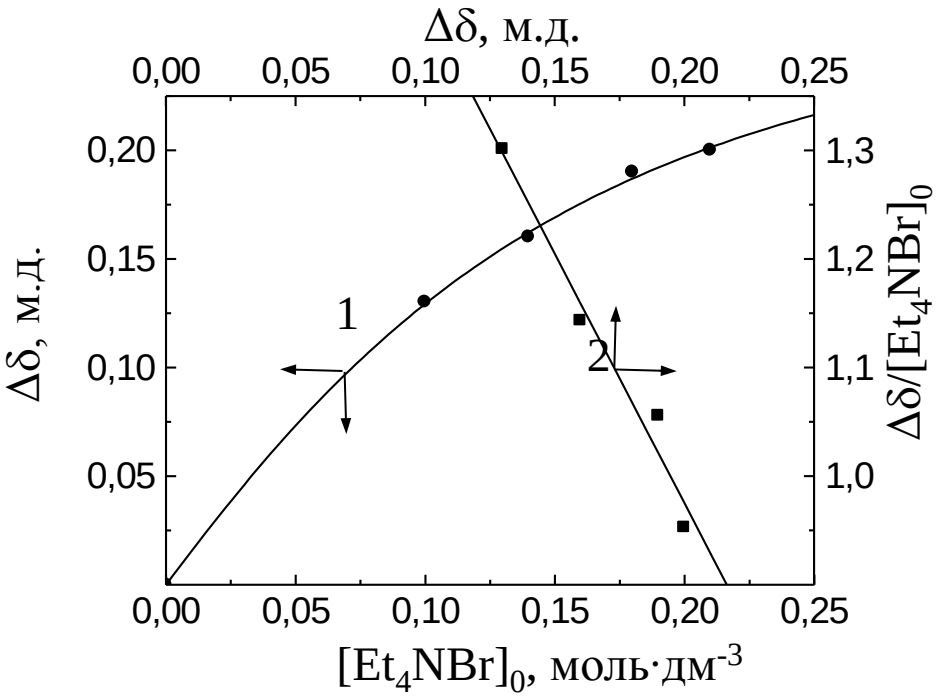
Влияние структуры катиона Alk_4NBr на параметры образования комплексов $(CH_3)_3CO$-OH...Alk_4NBr в CD_3CN

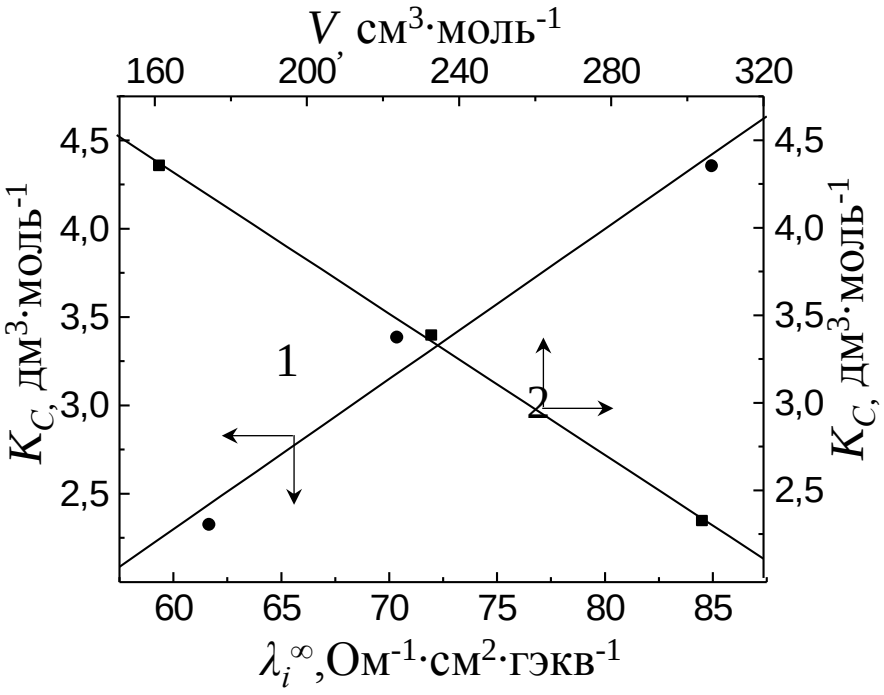




система	K_C, дм^3·моль$^{-1}$	δ_{comp}, м.д.	ΔG_{comp}^{298K} кДж·моль$^{-1}$
$(CH_3)_3CO$-OH + Et_4NBr	4.4 ± 0.4	10.63 ± 0.08	- 3.7
$(CH_3)_3CO$-OH +Pr_4NBr	3.4 ± 0.4	10.76 ± 0.12	- 3.0
$(CH_3)_3CO$-OH + Bu_4NBr	2.32 ± 0.07	10.95 ± 0.03	- 2.1

Взаимодействие гидропероксида *трет*-бутила с Alk_4NBr по данным ЯМР ^{13}C спектроскопии

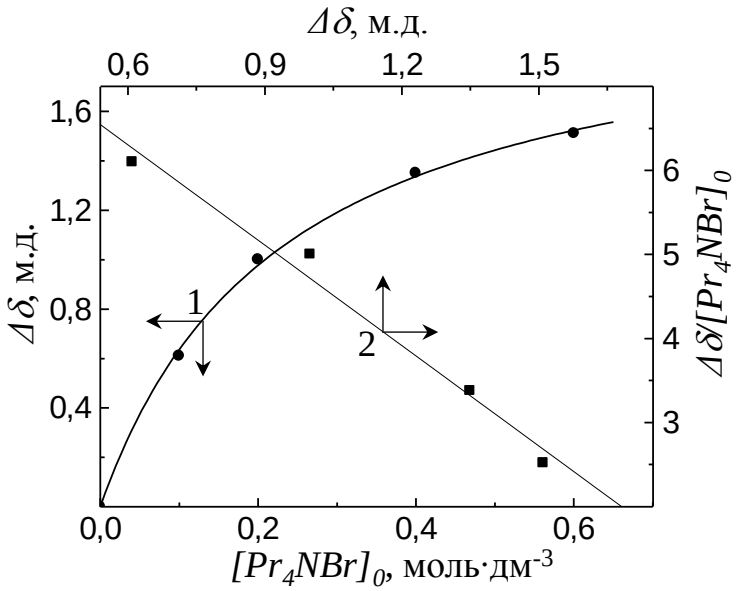




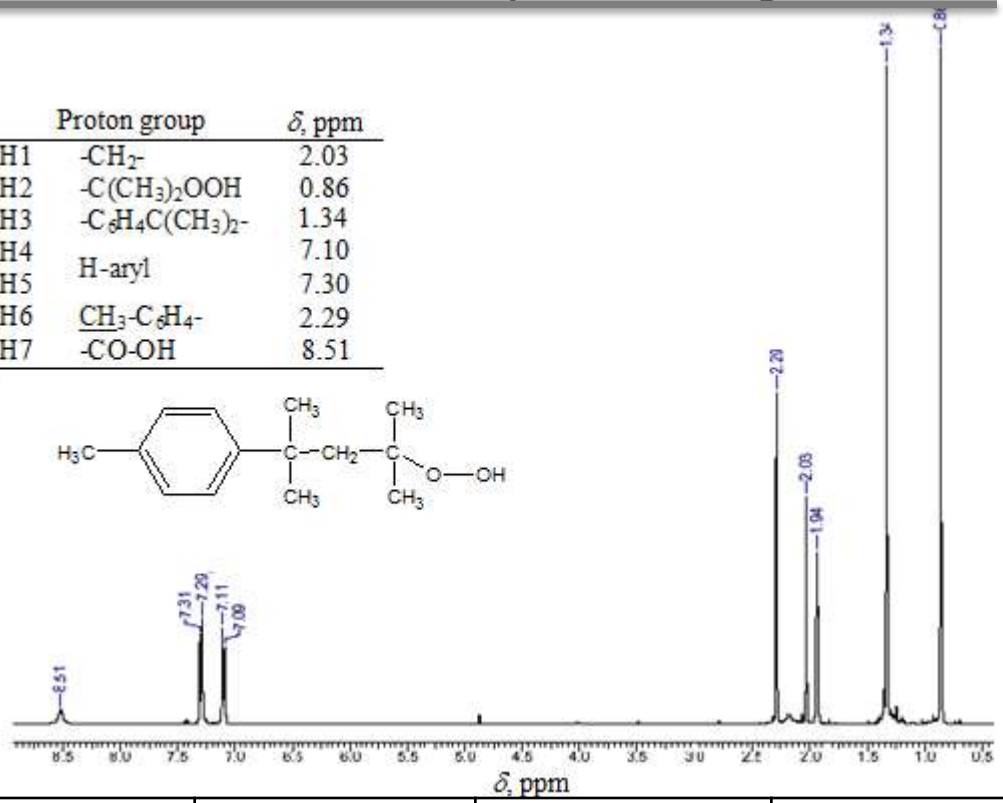
система	K_C, дм^3·моль$^{-1}$	δ_{comp}, м.д.	ΔG^{298K}_{comp} кДж·моль$^{-1}$	*V, см^3·моль$^{-1}$
$(CH_3)_3CO$-OH + Et_4NBr	4.6 ± 0.6	26.47 ± 0.02	- 3.8	161.44
$(CH_3)_3CO$-OH +Pr_4NBr	3.5 ± 0.4	26.6 ± 0.03	- 3.1	232.94
$(CH_3)_3CO$-OH + Bu_4NBr	2.35 ± 0.16	26.9 ± 0.02	- 2.1	304.1

***Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перелыгин. – М.: Наука, 1987. – 320 с.**

Термодинамические параметры комплексообразования гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с Alk_4NBr в CD_3CN



	Proton group	δ, ppm
H1	$-CH_2-$	2.03
H2	$-C(CH_3)_2OOH$	0.86
H3	$-C_6H_4C(CH_3)_2-$	1.34
H4	H-aryl	7.10
H5		7.30
H6	$\underline{CH_3}-C_6H_4-$	2.29
H7	-CO-OH	8.51



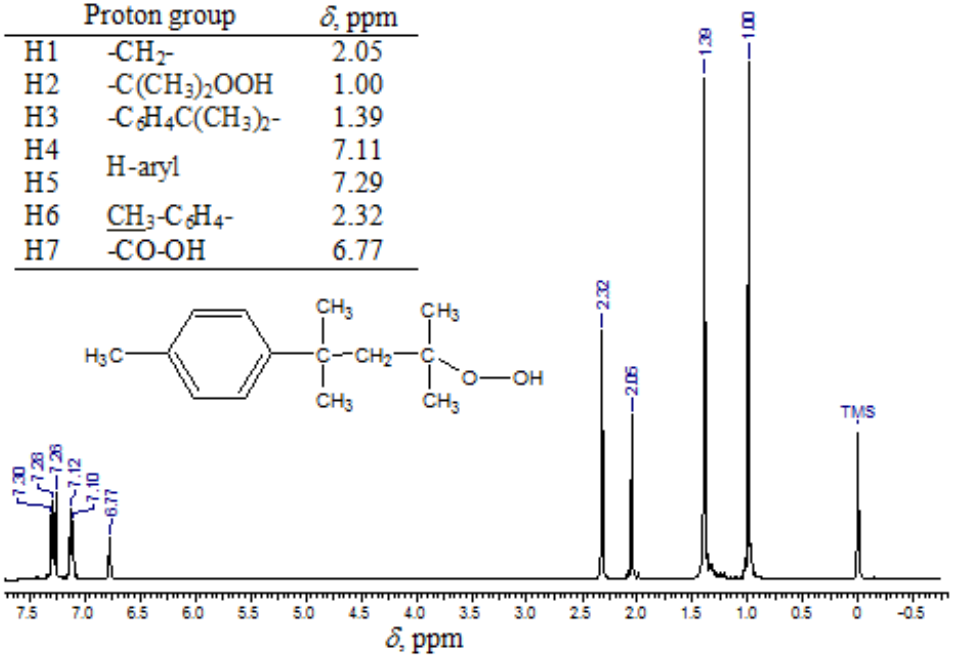
$[ROOH]_0$ = 0.02 моль·дм$^{-3}$,
$[Pr_4NBr]_0$ = (0.9 -5.72)·10^{-1} моль·дм$^{-3}$,
T = 297 K

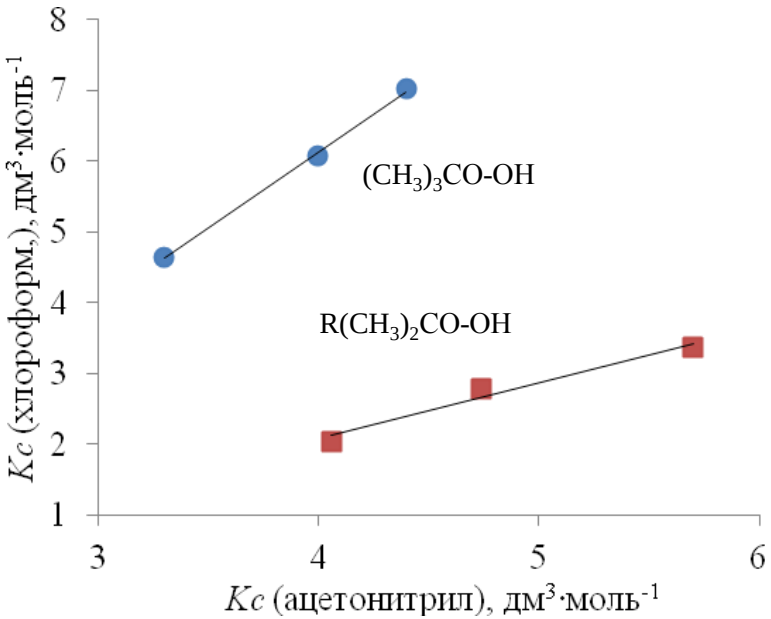
Alk_4NBr	T, K	K_C, дм^3·моль$^{-1}$	δ_{comp}	ΔH_{comp}, кДж·моль$^{-1}$	ΔS_{comp}, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	ΔG^{297}_{comp} кДж·моль$^{-1}$
Et_4NBr	297	5.7 ± 0.2	10.35 ± 0.03	- 17 ± 3	- 43 ± 10	- 4.3
	303	4.74 ± 0.26	10.60 ± 0.06			
	308	4.15 ± 0.16	10.53 ± 0.03			
	313	4.06 ± 0.09	10.55 ± 0.02			
Pr_4NBr	297	3.98 ± 0.37	10.61 ± 0.10	- 11 ± 1	- 24 ± 3	- 3.4
	303	3.59 ± 0.30	10.74 ± 0.10			
	313	3.19 ± 0.11	10.77 ± 0.04			
Bu_4NBr*	294	3.01 ± 0.09	10.72 ± 0.04	-	-	- 2.7

***Свободная энергия Гиббса комплексообразования рассчитана при температуре 294 K, $[R(CH_3)_2C-O-OH]_0$ = 0.03 моль·дм$^{-3}$**

Термодинамические параметры комплексообразования гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с Alk_4NBr в $CDCl_3$

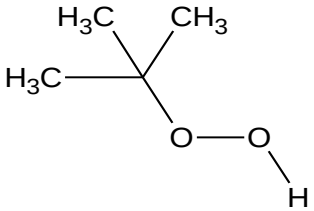
	Proton group	δ, ppm
H1	$-CH_2-$	2.05
H2	$-C(CH_3)_2OOH$	1.00
H3	$-C_6H_4C(CH_3)_2-$	1.39
H4	H-aryl	7.11
H5		7.29
H6	$CH_3-C_6H_4-$	2.32
H7	-CO-OH	6.77

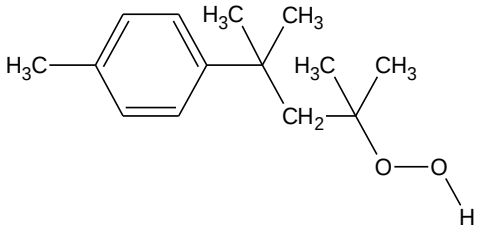




Alk_4NBr	T, K	K_C, дм³·моль⁻¹	δ_{comp}	ΔH_{comp}, кДж·моль⁻¹	ΔS_{comp}, Дж·моль⁻¹·К⁻¹	ΔG^{297}_{comp} кДж·моль⁻¹
Et_4NBr	297	3.37 ± 0.11	10.23 ± 0.05	- 24 ± 0.3	- 72 ± 1	- 3.0
	303	2.79 ± 0.12	10.30 ± 0.07			
	313	2.04 ± 0.06	10.74 ± 0.04			
Pr_4NBr	297	2.3 ± 0.4	10.48 ± 0.29	- 19 ± 0.2	- 57 ± 0.7	- 2.1
	308	1.70 ± 0.03	10.94 ± 0.03			
	313	1.57 ± 0.04	11.21 ± 0.04			
Bu_4NBr	297	1.81 ± 0.07	11.28 ± 0.06	- 12 ± 0.7	- 35 ± 2	- 1.5
	303	1.67 ± 0.04	11.60 ± 0.04			
	313	1.42 ± 0.06	11.79 ± 0.06			

Термодинамические параметры реакции образования комплексов $(CH_3)_3CO$-OH и $R(CH_3)_2CO$-OH с Et_4NBr и величины δ_{comp}



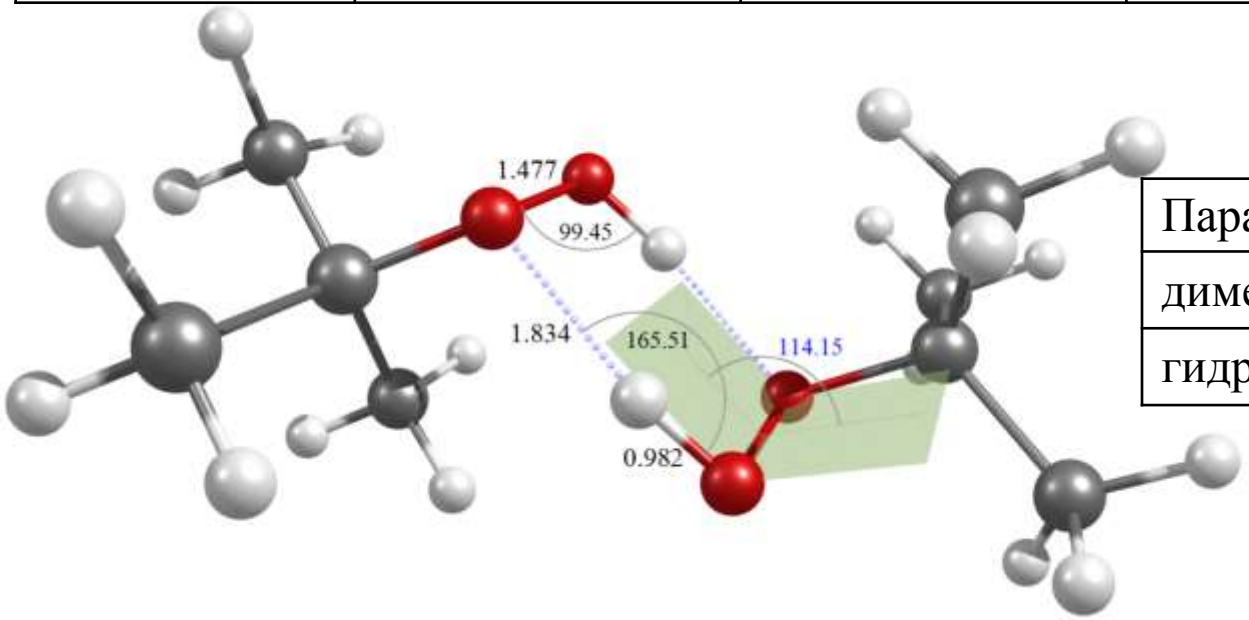


	T, K	K_C, дм^3·моль$^{-1}$	δ_{comp}, м.д.	ΔH_{comp}, кДж·моль$^{-1}$	ΔS_{comp}, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	ΔG^{297}_{comp} кДж·моль$^{-1}$
CD_3CN						
$(CH_3)_3CO$-OH	298	4.4 ± 0.4	10.63 ± 0.08	- 16 ± 0.7	- 41 ± 2	- 3.7
	303	4.0 ± 0.1	10.70 ± 0.02			
	312	3.3 ± 0.5	11.1 ± 0.2			
$R(CH_3)_2CO$-OH	297	5.7 ± 0.2	10.35 ± 0.03	- 17 ± 3	- 43 ± 10	- 4.3
	303	4.74 ± 0.26	10.60 ± 0.06			
	308	4.15 ± 0.16	10.53 ± 0.03			
	313	4.06 ± 0.09	10.55 ± 0.02			
$CDCl_3$						
$(CH_3)_3CO$-OH	297	7.02 ± 0.30	10.33 ± 0.08	- 20 ± 1	- 50 ± 4	- 4.8
	303	6.08 ± 0.05	10.47 ± 0.02			
	308	5.46 ± 0.05	10.44 ± 0.02			
	313	4.65 ± 0.41	10.51 ± 0.18			
$R(CH_3)_2CO$-OH	297	3.37 ± 0.11	10.23 ± 0.05	- 24 ± 0.3	- 72 ± 1	- 3.0
	303	2.79 ± 0.12	10.30 ± 0.07			
	313	2.04 ± 0.06	10.74 ± 0.04			

Экспериментальные и расчетные величины химических сдвигов ядер ^{1}H и ^{13}C гидропероксида *трет*-бутила

$$\delta = \chi(\text{ТМС}) - \chi(\text{ROOH})$$

Растворитель	δ (^{1}H), м.д.		δ (^{13}C), м.д.	
	$-CH_3$	-CO-OH	$-CH_3$	-CO-OH
Эксперимент				
$CDCl_3$	1.27	7.24	25.71	80.87
CD_3CN	1.18	8.80	26.06	80.44
$(CD_3)_2SO$	1.12	10.73	26.01	76.56
MP2/6-31G(d,p)				
-	1.23	6.81	27.16	79.38



Параметр	χ, м.д.	δ, м.д.
димер	21.42	10.54
гидропероксид	25.15	6.81

Экспериментальные и расчетные величины химических сдвигов ядер ^{1}H и ^{13}C гидропероксида *трет*-бутила. Учет влияния растворителя в квантово-химических расчетах

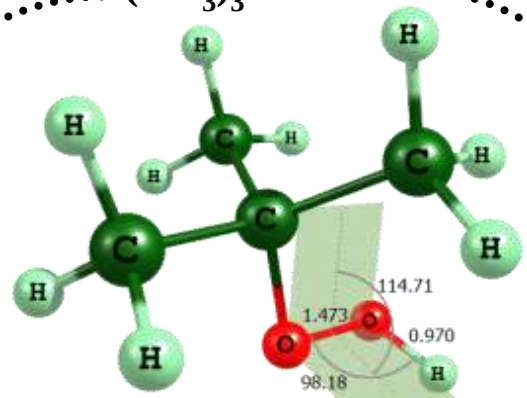
$$\delta = \chi(TMC) - \chi(ROOH)$$

Растворитель	δ (^{1}H), м.д.		δ (^{13}C), м.д.	
	$-CH_3$	-COOH	$-CH_3$	-COOH
Эксперимент				
$CDCl_3$	1.27	7.24	25.71	80.87
CD_3CN	1.18	8.80	26.06	80.44
$(CD_3)_2SO$	1.12	10.73	26.01	76.56
MP2/6-31G(d,p)/PCM				
-	1.23	6.81	27.16	79.38
$CHCl_3$	1.24	8.14	27.39	79.98
CH_3CN	1.25	8.77	27.46	80.31
$(CH_3)_2SO$	1.24	8.78	27.39	80.22

Структурные модели гидропероксида *трет*-бутила и его ассоциатов с ионами Me_4NBr

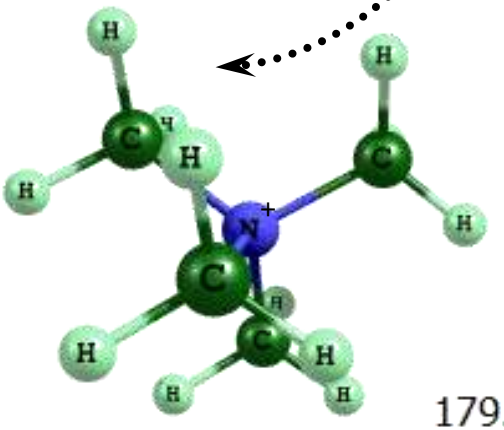
MP2/6-31G(d,p)

$(CH_3)_3CO\text{-}OH$



^1H δ_{-COOH} = 6.81 м.д.
^1H δ_{-CH3} = 1.23 м.д.
^{13}C δ_{-COOH} = 79.38 м.д.
^{13}C δ_{-CH3} = 27.16 м.д.

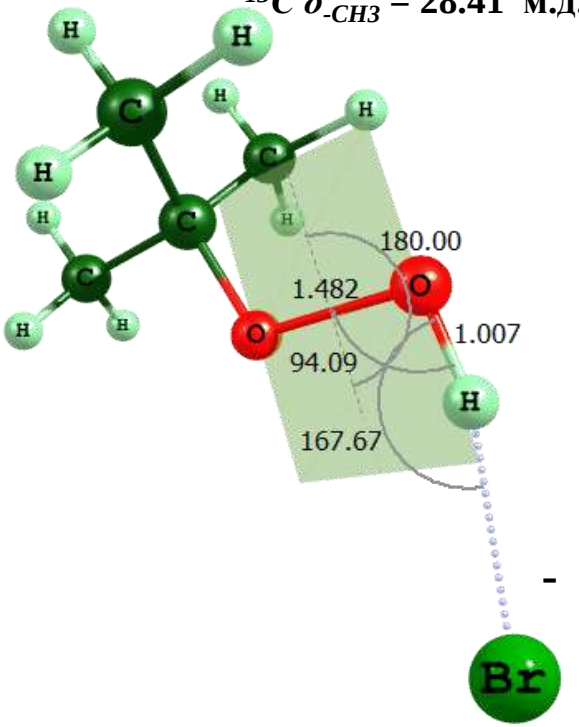
Me_4N^+

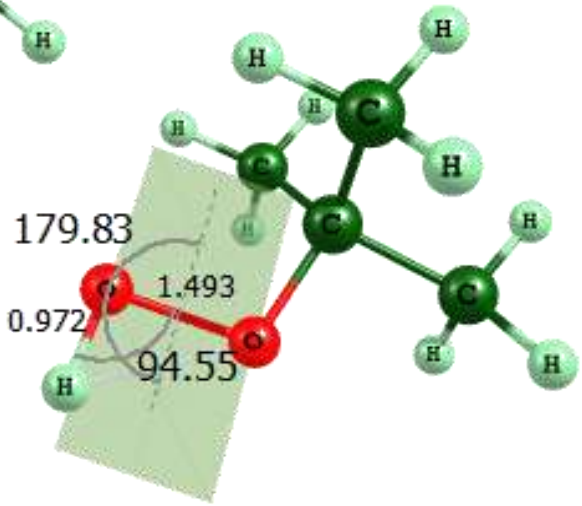


^1H δ_{-COOH} = 5.62 м.д.
^1H δ_{-CH3} = 1.39 м.д.
^{13}C δ_{-COOH} = 80.75 м.д.
^{13}C δ_{-CH3} = 27.50 м.д.

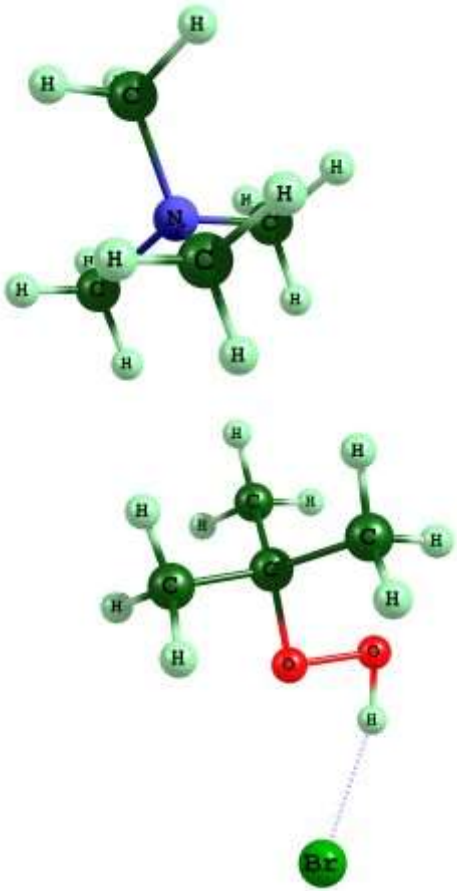
Br^-

^1H δ_{-COOH} = 12.46 м.д.
^1H δ_{-CH3} = 1.08 м.д.
^{13}C δ_{-COOH} = 74.03 м.д.
^{13}C δ_{-CH3} = 28.41 м.д.





Структурные модели комплексов гидропероксида *трет*-бутила с Me_4NBr



Модель - *а*

Модель - *б*

Модель - *в*

Химические сдвиги ядер ^1H и прочность пероксидной связи $(CH_3)_3CO$-OH в его комплексах с Me_4NBr в приближении метода MP2/6-31G(d,p) /GIAO

$$D_{O\text{-}O} = (E_{tot}((CH_3)_3C\text{-}O^{\bullet}) + E_{tot}(HO^{\bullet})) - E_{tot}((CH_3)_3C\text{-}O\text{-}OH)$$

Объект	^1H				$D_{O\text{-}O}$, кДж·моль$^{-1}$
	-CO-OH		-CH_3		
	δ, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	δ, м.д.	$\Delta\delta$, м.д.	
Изолированная частица					
$(CH_3)_3COOH$	6.81	-	1.23	-	225
$(CH_3)_3COOH...Br^-$	12.46	5.65	1.08	-0.15	-
$Me_4N^+...(CH_3)_3COOH$	5.62	-1.19	1.39	0.16	-
$Me_4N^+...(CH_3)_3COOH...Br^-$	13.53	6.72	1.24	0.01	211
$Me_4N^+...(CH_3)_3COOH...Br^-...CH_3CN$	12.84	6.03	1.24	0.01	213
$(CH_3)_3COOH...Br^-...CH_3CN...Me_4N^+$	9.88	3.07	1.12	0.11	219
Ацетонитрил					
$(CH_3)_3COOH$	8.77	-	1.25	-	215
$(CH_3)_3COOH...Br^-$	9.13	0.36	1.22	-0.03	-
$Me_4N^+...(CH_3)_3COOH$	6.54	-2.23	1.35	0.10	-
$Me_4N^+...(CH_3)_3COOH...Br^-...CH_3CN$	**10.68**	**1.91**	**1.24**	**0.01**	**186**

ВЫВОДЫ

1. Методом ЯМР ^{1}H спектроскопии показано образование комплекса при взаимодействии гидропероксидов *трет*-бутила и 1,1,3-триметил-3-(4-метил-фенил)бутила с бромидами тетраалкиламмония в ацетонитриле и хлороформе. Установлено, что гидропероксиды образуют комплекс с Alk_4NBr в стехиометрическом соотношении 1:1. Определены термодинамические параметры комплексообразования в исследуемых системах.

2. Образование комплекса между гидропероксидом *трет*-бутила и Alk_4NBr в ацетонитриле показано методом ЯМР ^{13}C. Наблюдается соответствие констант равновесия комплексообразования, определенных по данным ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии. Химические сдвиги протона -CO-OH и углеродов -CH_3 групп гидропероксида для комплексов $(CH_3)_3C$-O-OH…Alk_4NBr изменяются симбатно при переходе от Et_4NBr к Bu_4NBr.

3. Обнаружено, что на параметры ЯМР ^{1}H спектров растворов $(CH_3)_3C$-O-OH и $(CH_3)_3C$-O-OH в присутствии Et_4NBr в CD_3CN не влияют малые добавки ($C(H_2O)$ < 0.3 моль·дм$^{-3}$) воды; увеличение концентрации гидропероксидов $(CH_3)_3C$-O-OH и $R(CH_3)_2C$-O-OH в растворе (CD_3CN и $CDCl_3$) от 0.01 до 0.05 моль·дм$^{-3}$ не приводит к изменению значений химических сдвигов в их ЯМР ^{1}H спектрах. Поэтому процессами ассоциации гидропероксидов с водой и их самоассоциацией можно пренебречь.

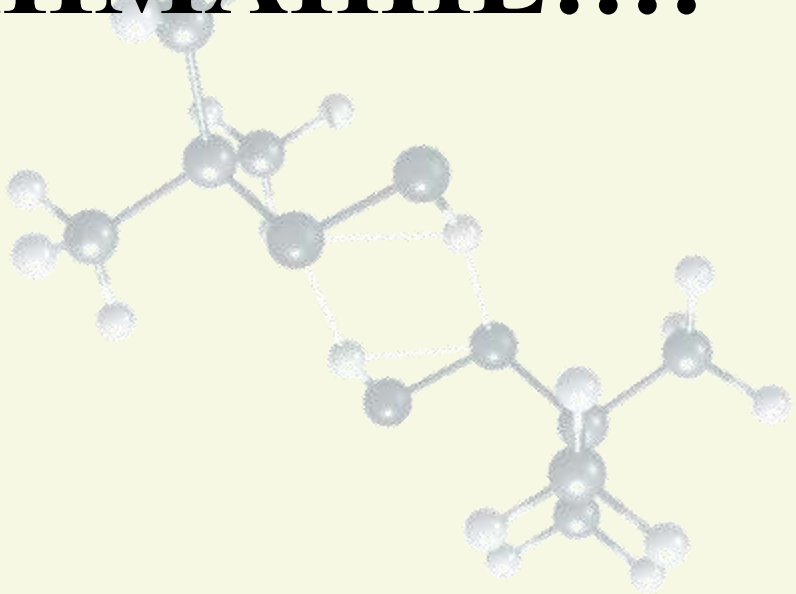
4. Показано влияние структуры тетраалкиламмониевого катиона на термодинамические характеристики образования комплексов гидропероксидов *трет*-бутила и 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с Alk_4NBr в ацетонитриле и хлороформе. Константы равновесия комплексообразования и прочность ион-молекулярных связей в комплексах гидропероксид - Alk_4NBr уменьшаются с увеличением собственного объема катиона соли.

5. Обнаружено, что при переходе от ацетонитрила к хлороформу не изменяется характер взаимодействия гидропероксида с Alk_4NBr: термодинамические параметры комплексообразования изменяются симбатно в исследуемых растворителях. В полярном растворителе (CD_3CN) величины ΔH_{comp} и ΔS_{comp} для реакции образования комплекса с Et_4NBr совпадают для исследуемых гидропероксидов, тогда как в слабополярном $CDCl_3$ замена одной метильной группы в структуре $(CH_3)_3CO$-OH на 4-CH_3-C_6H_4-$C(CH_3)_2$-CH_2- фрагмент приводит к увеличению прочности ион-молекулярных связей в комплексе.

6. Показано, что учет растворителя в рамках модели PCM при моделировании ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров гидропероксида *трет*-бутила в приближении метода MP2/6-31G(d,p)/GIAO ведет к лучшему соответствию значений расчетных и экспериментальных химических сдвигов.

7. В приближении метода MP2/6-31G(d,p)/PCM выполнена оценка влияния катиона и аниона Me_4NBr на параметры молекулярной геометрии, электронного строения и ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров $(CH_3)_3C$-O-OH. Предложена структурная модель комплекса Me_4N^+...$(CH_3)_3C$-O-OH...Br...CH_3CN, учитывающая комбинированное действие катиона и аниона соли. Показано, что структурная реорганизация гидропероксидного фрагмента является ключевым фактором активации гидропероксида при образовании комплекса.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!!!!



СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Supramolecular Decomposition of the Aralkyl Hydroperoxides in the Presence of $E_{t4}NBr$ / N.A. Turovskij, E.V. Raksha, Yu.V. Berestneva, E.N. Pasternak, M.Yu. Zubritskij, I.A. Opeida, and G.E. Zaikov// in: Polymer Products and Chemical Processes. Techniques, Analysis, and Applications, Editors: R.A. Pethrick, E.M. Pearce, G.E. Zaikov. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2013. – 323 p. – P. 270 – 285.
2. Formation of 1,1,3-Trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl Hydroperoxide Complex with Tetrabutylammonium Bromide /N.A. Turovskij, E.V. Raksha, Yu. V. Berestneva, M. Yu. Zubritskij // Russian Journal of General Chemistry – 2014. – Vol. 84, №. 1. – P. 16 – 17.
3. Комплексообразование гидропероксидов с Alk_4NBr по данным спектро-скопии ЯМР / Н.А. Туровский, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, И.А. Опейда, М.Ю. Зубрицкий / Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – № 8. С. 1717 – 1721.
4. NMR study of the complex formation between *tert*-butyl hydroperoxide and tetraalkylammonium bromides / N.A. Turovskij, Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha, M.Yu. Zubritskij & S.A. Grebenyuk // Monatsh. Chem. – 2014. – Vol. 145, Iss. 8. – P. 1443 – 1448.
5. ^{1}H NMR study of the *tert*-butyl hydroperoxide interaction with tetraalkylammonium bromides / N.A. Turovskij, Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha, E.N. Pasternak, M.Yu. Zubritskij, I.A. Opeida and G.E. Zaikov // Polymers Research Journal. – 2014. – Vol. 8, № 2. – P. 85 – 90.
6. Квантово-химическое моделирование ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила / Е.В. Ракша, Ю.В. Берестнева, Н.А. Туровский, М.Ю. Зубрицкий // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Вип. 1(22). – С. 150 – 156.
7. Molecular modeling of the *tert*-butyl hydroperoxide NMR ^{1}H and ^{13}C spectra / N.A. Turovskij, Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha, G.E. Zaikov, V.G. Ivanov, Kh.S. Abzaldinov. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, №8. – С. 148 – 152.
8. Ракша Е.В. Теоретическая и экспериментальная ЯМР спектроскопия гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила / Е.В. Ракша, Ю.В. Берестнева // Материалы VI Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 30 сентября - 4 октября 2013 г.): Сборник статей. – Иваново, 2013. – С. 140 – 143.
9. Исследование комплексообразования гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с бромидом тетрапропиламмония / Н.А. Туровский, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, М.Ю. Зубрицкий // Вестник Донецкого национального университета. Серия А – 2014. – №2. – С. 137 – 140.
10. Turovskij N.A. NMR ^{1}H and ^{13}C spectra of the 1,1,3-trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl hydroperoxide in chloroform. Experimental versus GIAO calculated data / N.A. Turovskij, E.V. Raksha, Yu.V. Berestneva, G.E. Zaikov, Kh.S. Abzaldinov // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, №2. – С. 63 – 68.

Тезисы конференций и симпозиумов

1.Букрей А.О. О роли катиона Me_4NBr в процессе химической активации гидропероксида *трет*-бутила / А.О. Букрей, Ю.В. Берестнева, Н.А. Туровский // «Хімічні Каразінські читання – 2012»: IV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 23-26 квітня, 2012 р.: тези доповідей. – Харків: Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, 2012. – С. 239.

2.^{1}H, ^{13}C и ^{17}O ЯМР – спектроскопия гидропероксида *трет*-бутила / Ю.В. Берестнева, Е.Н. Пастернак, Е.В. Ракша, Н.А. Туровский, А.О. Букрей // «Хімічна термодинамика і кінетика»: II Міжнародна конференція,12-14 вересня , 2012 г.: тези доповідей. – Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2012. С. 16 – 17.

3.Turovskij N.A. Kinetics and Structural Features of Organic Peroxides Supramolecular Reactions / N.A. Turovskij, Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha, E.N. Pasternak. // «32nd International Symposium on Free Radicals»: Book of Abstracts. – Potsdam, Germany, 21–26 July, 2013. – Potsdam, 2013. – P. 59.

4.Туровский Н.А. Роль катиона и аниона в химической активации гидропероксидов солями четвертичниго аммония/ Н.А. Туровский, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, Е.Н. Пастернак, И.А. Опейда, М.Ю.Зубрицкий // «Современная химическая физика»: XXV Симпозиум, 20 сентября – 1 октября, 2013 г.: тезисы докладов. – Туапсе: Б.Р. Шуб (гл. ред). - М.: Парк-медиа, 2013. – С. 148-149.

5.Туровский Н.А. Супрамолекулярные реакции гидропероксидов с Alk_4NBr / Н.А. Туровский, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, М.Ю. Зубрицкий // «Modern Problems of Physical Chemistry»: VI International Conference, 9-12 September, 2013: Conference proceedings. – Donetsk: Donetsk national university, 2013. – P. 210 - 211.

6.Берестнева Ю.В. Экспериментальные и MP2/GIAO ^{1}H ЯМР химические сдвиги гидропероксида 1,1,3-триметил 3-(4-метилфенил)бутила / Ю.В. Берестнева, С.В. Дороднев, С.А. Зайцев, Е.В. Ракша // «Успехи химической физики»: II Всероссийская молодежная конференция, 19–24 мая, 2013 г.: тезисы докладов. – Черноголовка: М.: Издательская группа «Граница», 2013. – С. 82

7.Берестнєва Ю. ^{1}H і ^{13}C ЯМР-спектроскопія гідропероксиду *трет*-бутилу / Ю. Берестнєва, О. Ракша, М. Туровський, М. Зубрицький // «Львівські хімічні читання - 2013»: XIV Наукова конференція, 26-29 травня, 2013 р.: збірник наукових праць. – Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 2013.– С. У24.

8.Берестнева Ю.В. ^{1}H ЯМР исследование комплексообразования в системе гидропероксид *трет*-бутила – бромид тетраэтиламмония / Ю.В. Берестнева, С.В. Дороднев, Е.В. Ракша, Н.А Туровский // «Хімічні проблеми сьогодення»: VII Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспирантів і молодих учених з міжнародною участю, 11-14 березня, 2013 р.: тези доповідей. – Донецьк: Донецький національний університет, 2013. – С. 80.

9.Шпиц Т.В. ЯМР исследование взаимодействия гидропероксида *трет*-бутила с бромидом тетраэтиламмония / Т.В. Шпиц, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, Н.А Туровский // «Сучасні проблеми хімії»: XIV Міжнародна конференція студентів та аспірантів, 15-17 травня, 2013 р.: тези доповідей. – Київ: Київський національний університет, 2013. – С. 191.

10.Туровський М.А. Супрамолекулярна активація гідропероксидів бромідами тетраалкіламонію / М.А. Туровський, Ю.В. Берестнєва, О.В. Ракша, О.М. Пастернак // Матеріали XXIII Української конференції з органічної хімії, 16 - 20 вересня, 2013 р.: тези доповідей. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2013. – С. 184.

11.Берестнева Ю.В. Комплексообразование в системе гидропероксид – соль четвертичного аммония по данным ЯМР спектроскопии / Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, Н.А. Туровский // «Хімічна термодинамика і кінетика»: IV Міжнародна конференція, 3-5 вересня, 2014 г.: тези доповідей. – Донецк: ДВНЗ «ДонНТУ», 2014. – С. 8 – 10.

12.Дороднев С.В. Реакция гидропероксида *трет*-бутила с Et_4NBr. ^{1}H ЯМР исследование и молекулярное моделирование / С.В. Дороднев, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, Н.А. Туровский //«Хімічні проблеми сьогодення»: VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспирантів і молодих учених з міжнародною участю, 17-20 березня, 2014 р.: тези доповідей. – Донецьк: Донецький національний університет, 2014. – С. 71.

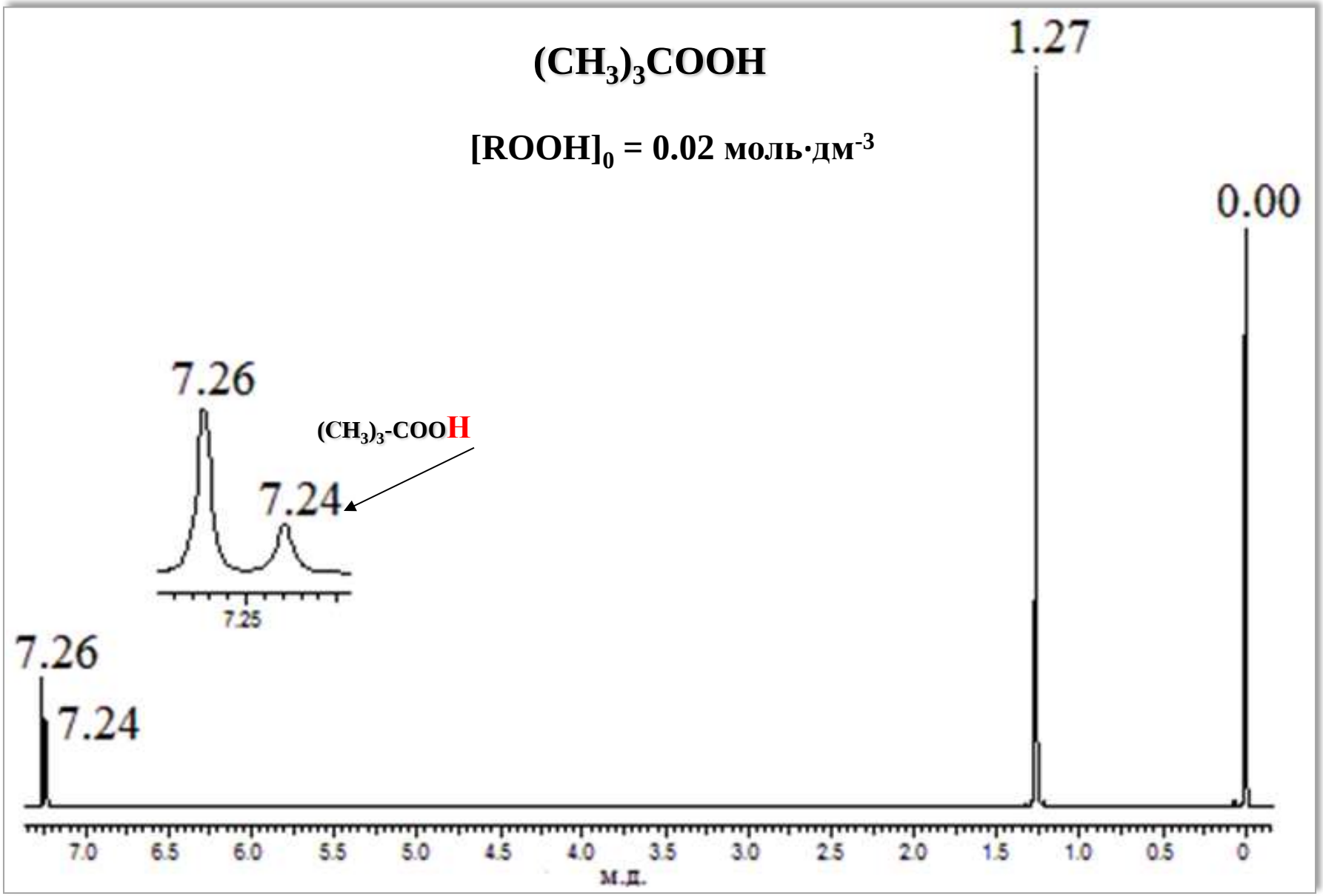
13.Берестнева Ю.В. Комплексообразование гидропероксидов с бромидами тетраалкиламмония / Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, Н.А. Туровский // «Современная химическая физика»: XXVI Симпозиум, 20 сентября – 1 октября, 2014 г.: тезисы докладов. – Туапсе: Б.Р. Шуб (гл. ред). - М.: Парк-медиа, 2014. – С. 165.

14.Берестнева Ю.В. ЯМР ^{1}H исследование комплексообразования гидропероксидов с бромидами тетраалкиламмония / Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, Н.А. Туровский // «Успехи синтеза и комплексообразования»: III Всероссийская научная конференция (с международным участием), 21-25 апреля, 2014 г.: тезисы докладов. – Москва: РУДН, 2014. Ч.2: Секции «Неорганическая и координационная химия», «Физическая и коллоидная химия». – С. 171.

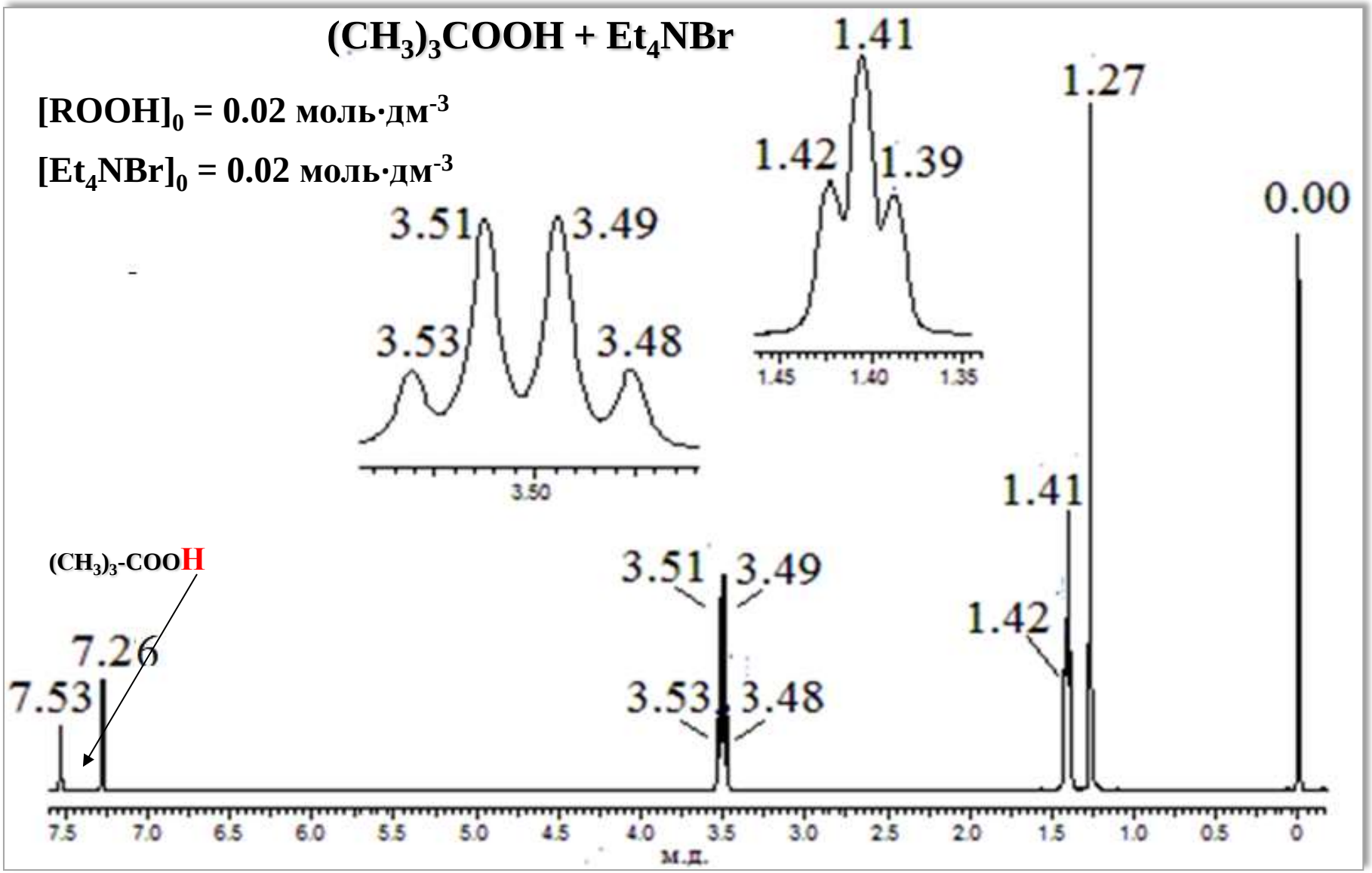
15.Berestneva Yu.V. Interaction of the 1,1,3-trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl hydroperoxide with tetraethylammonium bromide / Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha, N.A. Turovskij, M.Yu. Zubritskij // «Actual problems of magnetic resonance and its application»: XVII International Youth Scientific School, 22 – 27 June, 2014: program lecture notes proceedings – Kazan: edited by M.S. Tagirov (Kazan Federal University), V.A. Zhikharev (Kazan State Technological University). – Kazan: Kazan University, 2014.– P. 113 – 116.

16.Raksha E.V. Activation of hydroperoxides by tetraalkylammonium bromides / E.V. Raksha, Yu.V. Berestneva, N.A. Turovskij, M.Yu Zubritskij // «Molecular Complexity in Modern Chemistry MCMC-2014»: International Conference, September 13-19, 2014: Book of Abstracts. – Moskow, 2014. – P. 243.

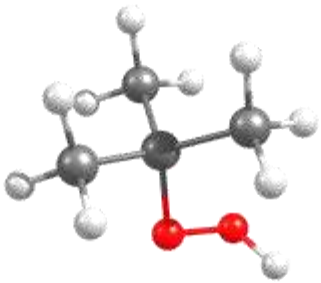
ЯМР^{1}Н спектры гидропероксида *трет* - бутила в $CDCl_3$ при 297 К



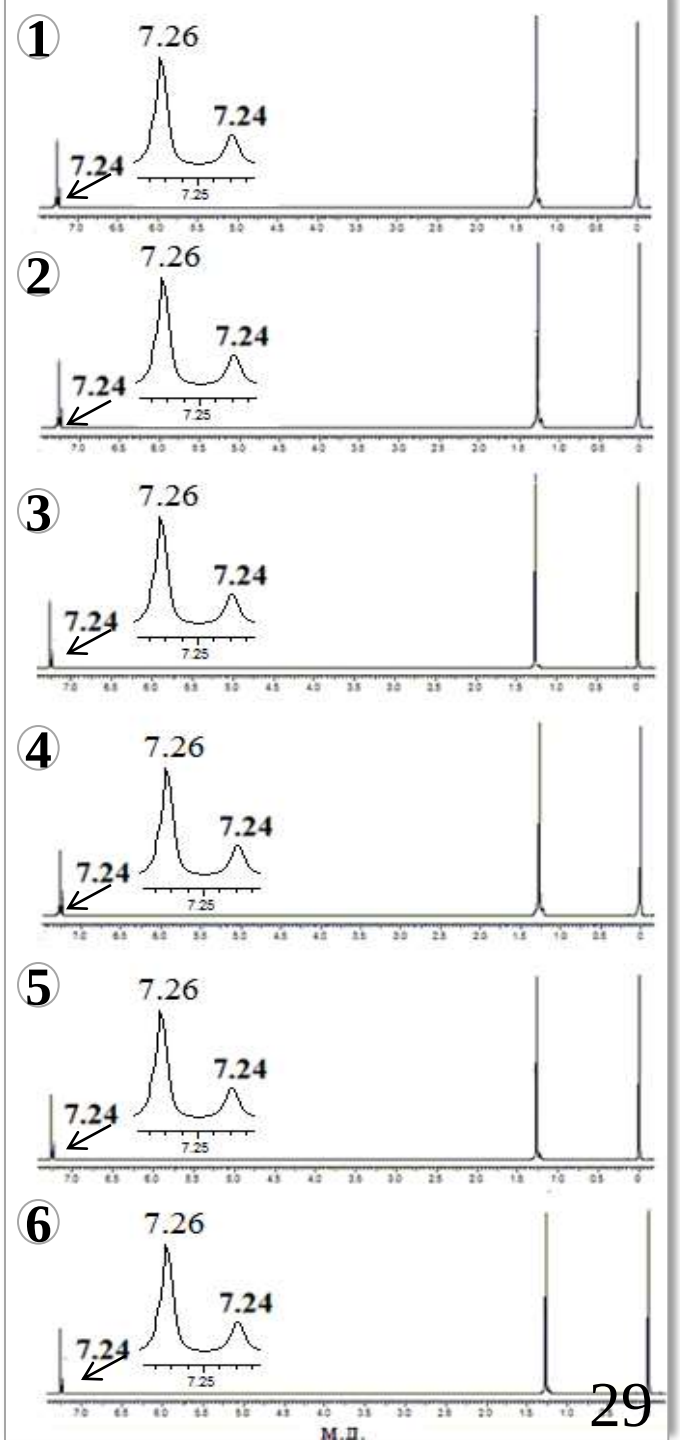
ЯМР^{1}H спектры смеси гидропероксида *трет* - бутила с Et_4NBr в $CDCl_3$ при 297 K



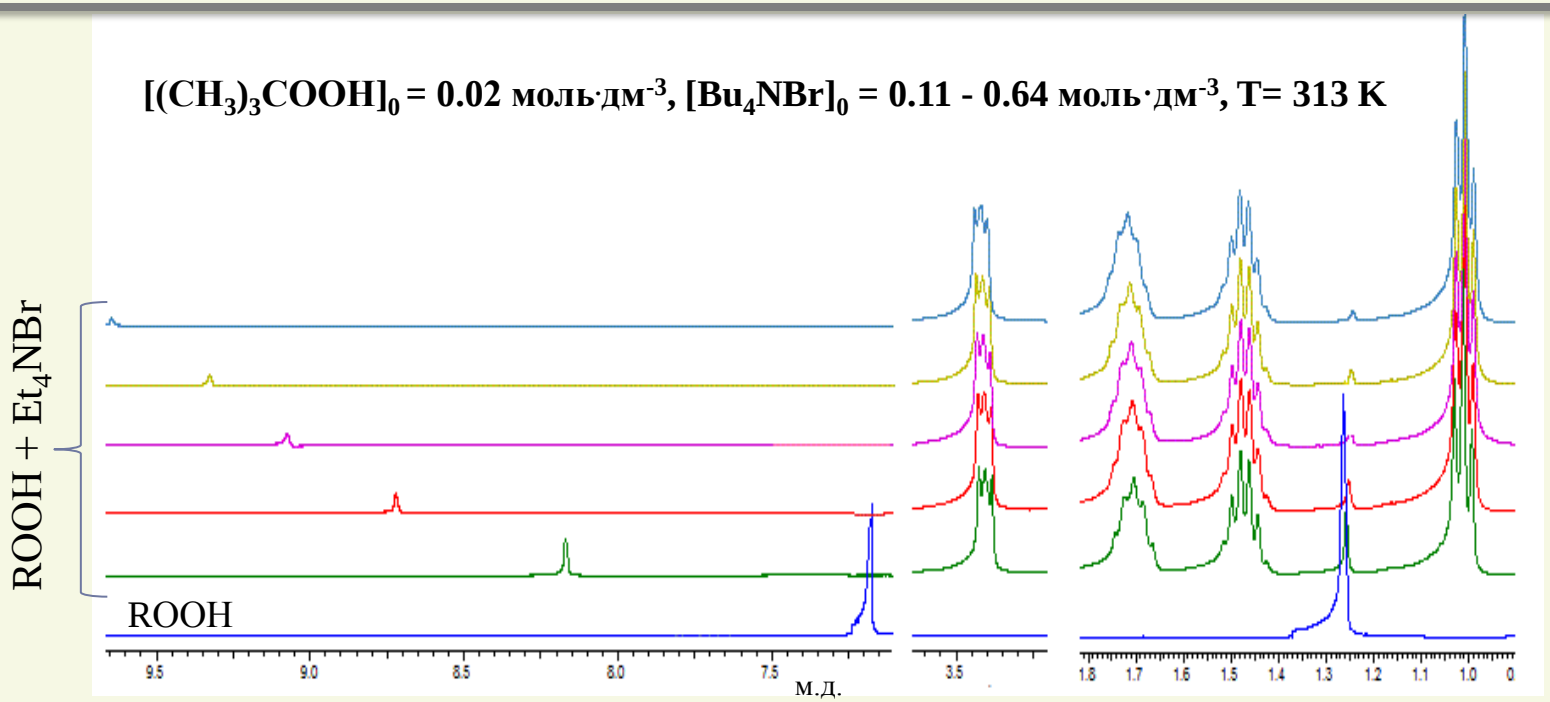
^{1}H-ЯМР спектры гидропероксида *трет*-бутила в $CDCl_3$. Влияние концентрации $(CH_3)_3COOH$



спектр	$[(CH_3)_3COOH]\cdot 10^{-3}$, моль·дм$^{-3}$
1	9.00
2	9.53
3	10.00
4	10.37
5	11.00
6	20.00

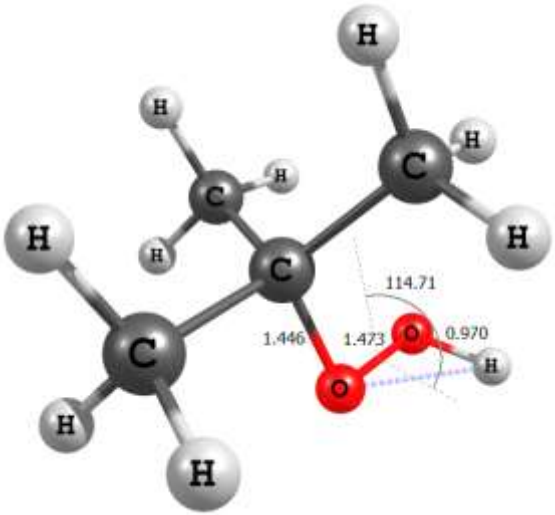


Комплексообразование $(CH_3)_3CO\text{-}OH$ с Alk_4NBr в $CDCl_3$



Alk_4NBr	T, K	Kc, дм^3·моль$^{-1}$	δ_{comp}, м.д.	ΔH_{comp}, кДж·моль$^{-1}$	ΔS_{comp}, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	ΔG^{297}_{comp} кДж·моль$^{-1}$
Et_4NBr	297	7.02 ± 0.30	10.33 ± 0.08	- 20 ± 1	- 50 ± 4	- 4.8
	303	6.08 ± 0.05	10.47 ± 0.02			
	308	5.46 ± 0.05	10.44 ± 0.02			
	313	4.65 ± 0.41	10.51 ± 0.18			
Pr_4NBr	297	5.34 ± 0.56	10.62 ± 0.20	- 16 ± 3	- 42 ± 9	- 4.1
	303	4.62 ± 0.09	10.52 ± 0.04			
	308	3.96 ± 0.04	10.71 ± 0.02			
	313	3.87 ± 0.28	10.65 ± 0.14			
Bu_4NBr	297	4.09 ± 0.18	10.77 ± 0.08	- 9 ± 2	- 18 ± 7	- 3.5
	303	4.05 ± 0.06	10.73 ± 0.03			
	308	3.64 ± 0.29	10.64 ± 0.14			
	313	3.45 ± 0.05	10.77 ± 0.03			

Параметры молекулярной геометрии и электронного строения молекулы гидропероксида *трет*-бутила, рассчитанные методом MP2/6-31G(d,p) в приближении модели PCM

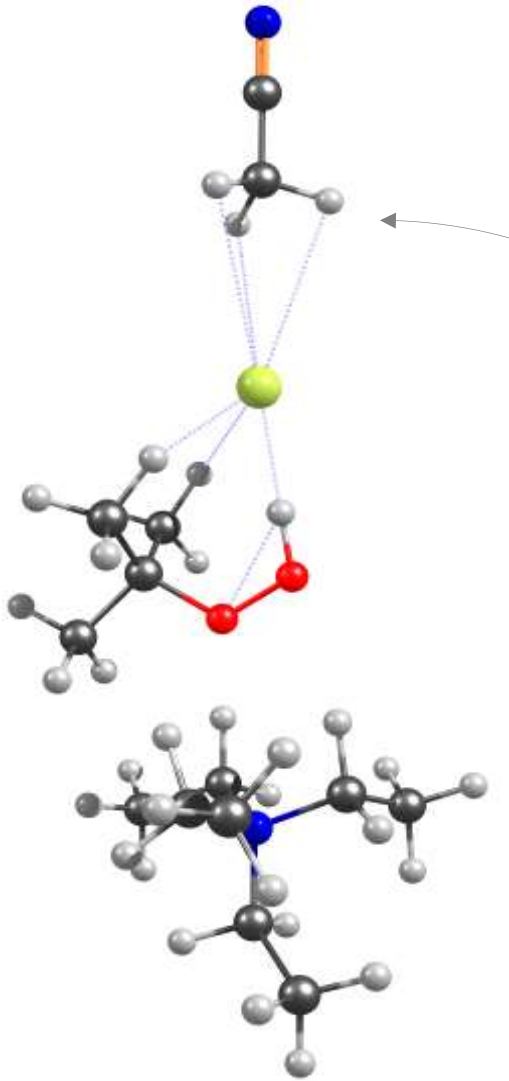


Параметр	Растворитель				эксперимент
	-	CH_3CN	$CHCl_3$	DMSO	
r_{O-O},Å	1.473	1.472	1.472	1.468	1.473
r_{O-H},Å	0.970	0.986	0.980	0.986	0.990
r_{C-O},Å	1.446	1.450	1.449	1.449	1.443
∠O-O-H,°	98.2	99.4	98.9	99.3	100.0
∠C-O-O, °	107.7	108.2	107.9	108.1	109.6
∠C-O-O-H, °	114.7	113.8	116.3	114.5	114.0

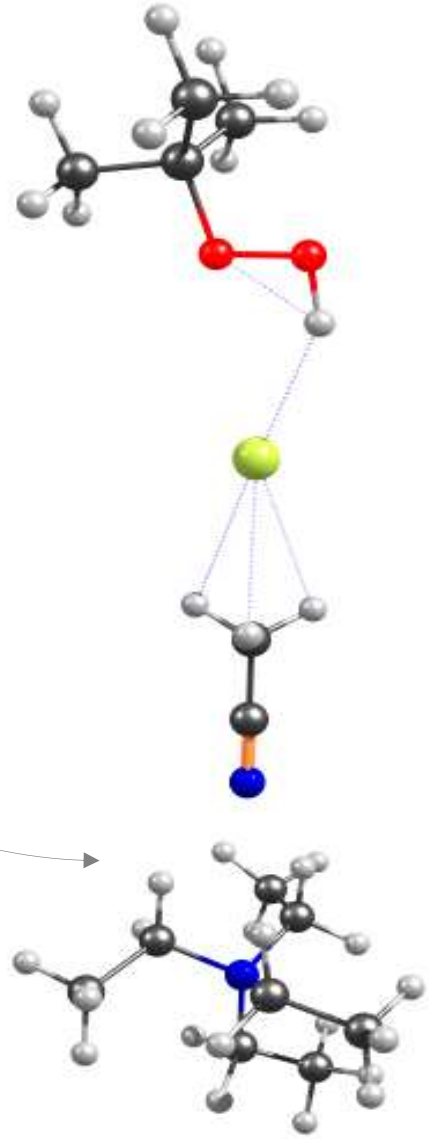
GIAO-константы магнитного экранирования ТМС

ядра	MP2			B3LYP		
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)
Приближение изолированной молекулы						
^{1}H	31.958	32.083	32.052	31.755	31.956	31.927
^{13}C	207.541	199.710	199.372	191.799	184.130	183.722
Ацетонитрил						
^{1}H	31.953	32.083	32.055	31.745	31.949	31.921
^{13}C	208.006	200.318	199.991	192.195	184.700	184.304
Хлороформ						
^{1}H	31.954	32.082	32.053	31.748	31.951	31.923
^{13}C	207.863	200.128	199.796	192.080	184.534	184.133
Диметилсульфоксид						
^{1}H	31.953	32.083	32.055	31.746	31.954	31.928
^{13}C	208.012	200.326	199.999	192.299	184.806	184.403

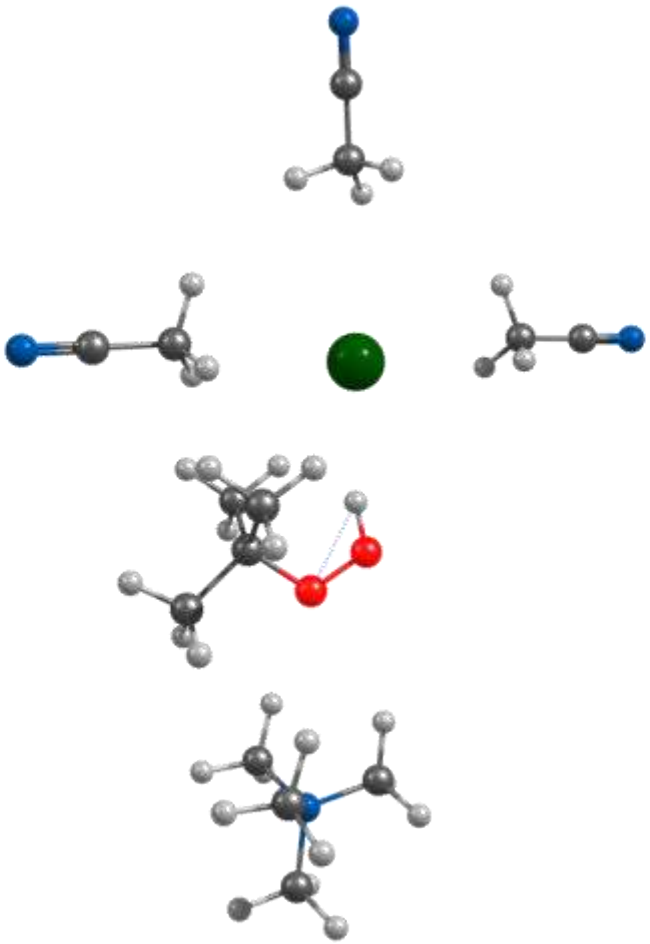
СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ КОМПЛЕКСОВ ГИДРОПЕРОКСИДА *ТРЕТ*-БУТИЛА С Et_4NBr

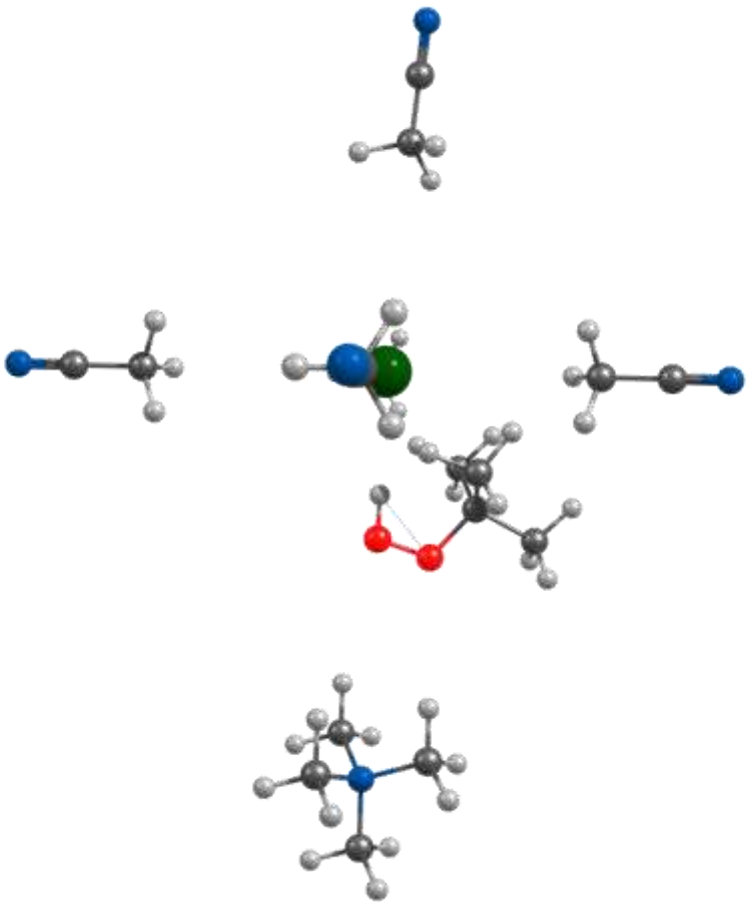


$Et_4N^+ \ldots Solv \ldots Br^-$

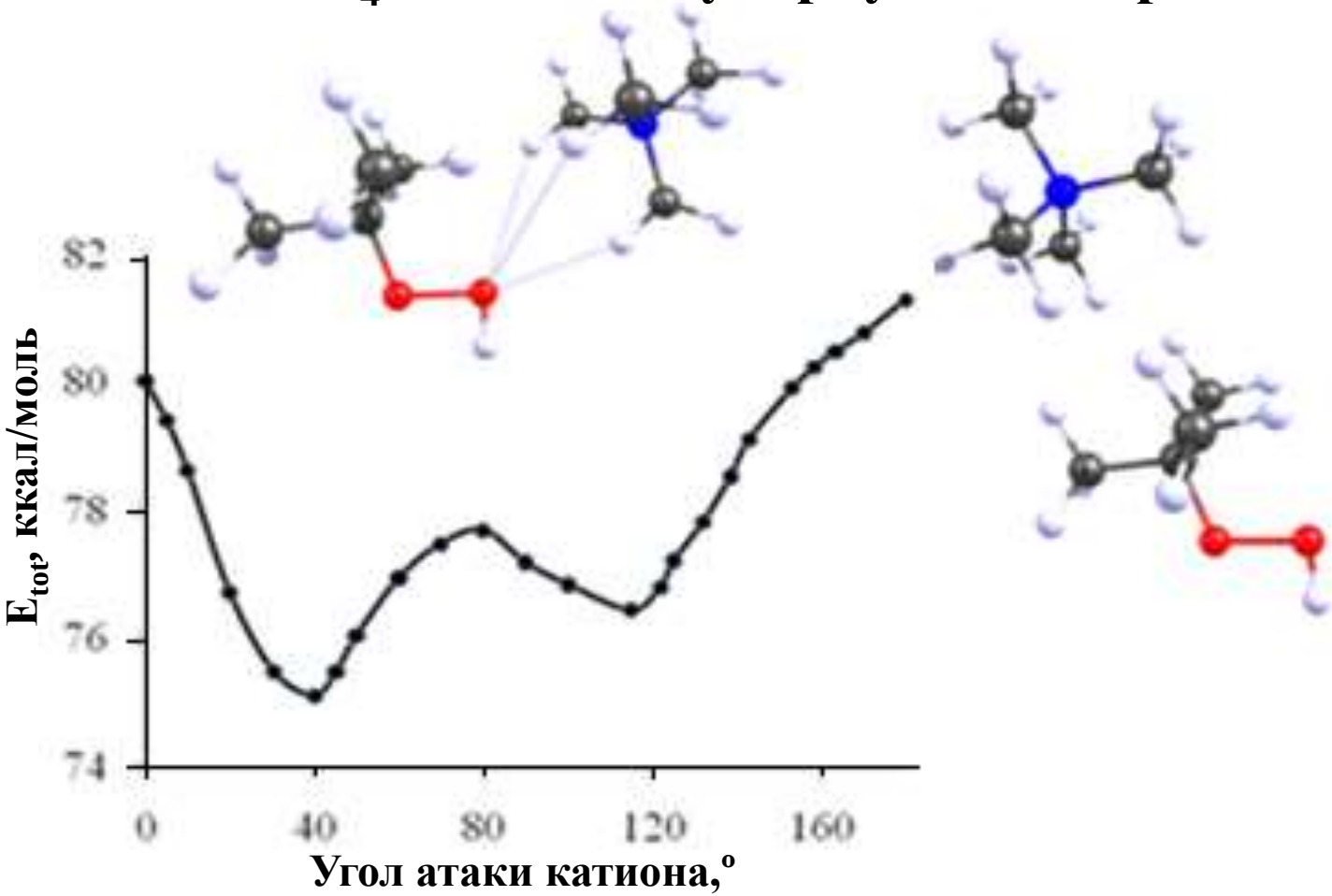


СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ КОМПЛЕКСОВ ГИДРОПЕРОКСИДА *ТРЕТ*-БУТИЛА С Me_4NBr





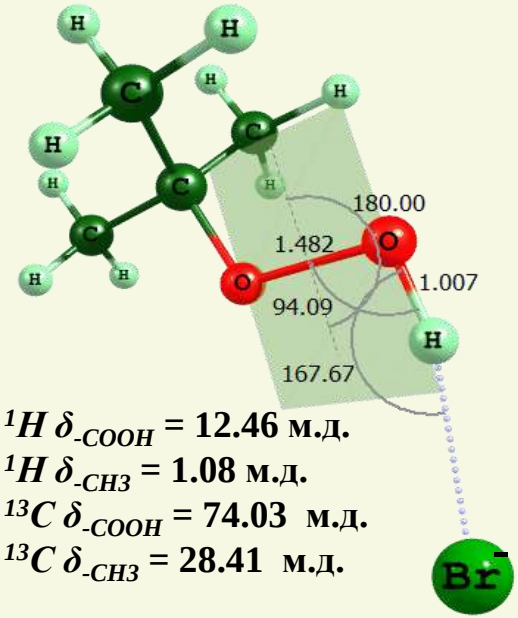
Влияние Me_4N^+ на молекулярную геометрию tBuOOH



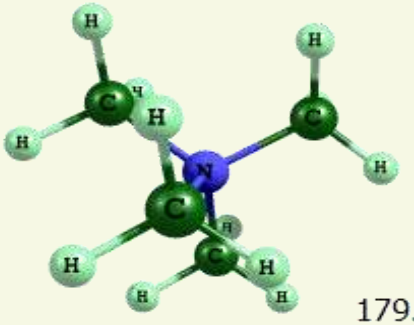
параметр	ROOH	ROOH…Me_4N^+ 40°	ROOH…Me_4N^+ 115°
r_{O-O}, Å	1.400	1.433	1,426
∠COOH, °	100.0	180.0	180.0
r_{O-H}, Å	0.949	0,949	0,949

Структурные модели гидропероксида *трет*-бутила и его ассоциатов с ионами Me_4NBr

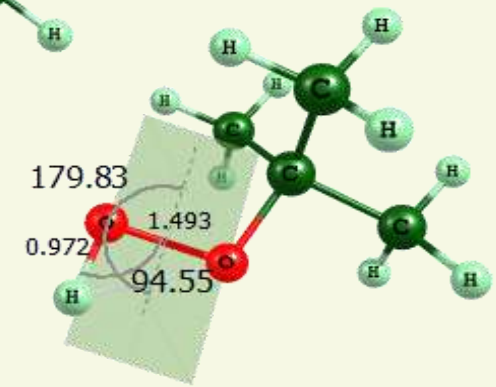
MP2/6-31G(d,p)

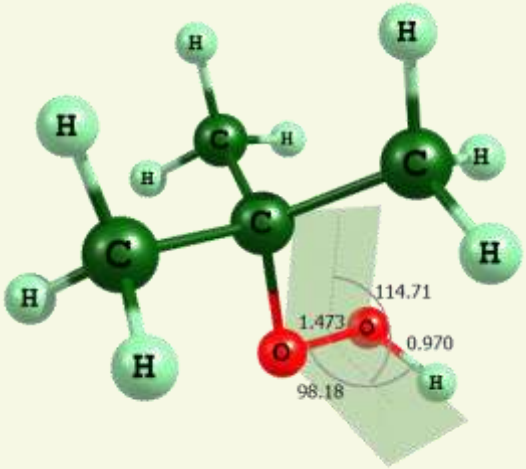


^1H δ_{-COOH} = 12.46 м.д.
^1H δ_{-CH3} = 1.08 м.д.
^{13}C δ_{-COOH} = 74.03 м.д.
^{13}C δ_{-CH3} = 28.41 м.д.

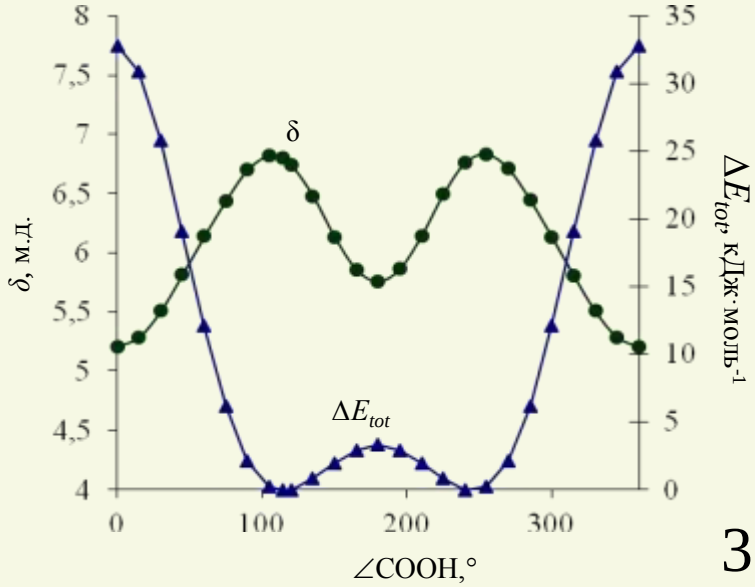


^1H δ_{-COOH} = 5.62 м.д.
^1H δ_{-CH3} = 1.39 м.д.
^{13}C δ_{-COOH} = 80.75 м.д.
^{13}C δ_{-CH3} = 27.50 м.д.





^1H δ_{-COOH} = 6.81 м.д.
^1H δ_{-CH3} = 1.23 м.д.
^{13}C δ_{-COOH} = 79.38 м.д.
^{13}C δ_{-CH3} = 27.16 м.д.



Параметры молекулярной геометрии -CO-OH фрагмента молекулы гидропероксида *трет*-бутила

метод	Длина связи, Å			Угол, град		
	C–O	O–O	O–H	COO	OOH	COOH
HF/6-31G	1.464	1.459	0.954	108.8	101.2	166.9
HF/6-31G(d)	1.426	1.393	0.948	110.3	101.9	117.6
HF/6-31G(d,p)	1.426	1.394	0.945	110.2	102.3	115.9
B3LYP/6-31G	1.489	1.529	0.984	107.7	98.4	134.4
B3LYP/6-31G(d)	1.450	1.457	0.973	109.2	99.7	110.9
B3LYP/6-31G(d,p)	1.450	1.458	0.971	109.1	99.8	110.7
BHandHLYP/6-31G	1.468	1.487	0.968	107.8	99.8	144.7
BHandHLYP/6-31G(d)	1.431	1.419	0.960	109.4	100.9	113.4
BHandHLYP/6-31G(d,p)	1.432	1.419	0.957	109.3	101.0	113.4
MP2/6-31G	1.501	1.575	0.988	106.3	95.5	152.5
MP2/6-31G(d)	1.448	1.472	0.977	108.0	98.2	116.8
MP2/6-31G(d,p)	1.446	1.473	0.970	107.7	98.2	114.7
Эксперимент *	**1.443**	**1.473**	**0.990**	**109.6**	**100.0**	**114.0**

***А.Ю. Косников, В.Л. Антоновский, С.В. Линдеман [и др.] // Теорет. и Эксперим. Химия, 1989, Т. 25, с. 82-86.**

Параметры молекулярной геометрии, электронного строения и величины химического сдвига ядер ^1H $(CH_3)_3CO$-OH в его комплексах с Me_4NBr в приближении метода MP2/6-31G(d,p)

Параметр		Модель - *а*	Модель - *б*	Модель - *б* (PCM)	Модель - *в*
r_{O-O},Å		1.483	1.483	1.483	1.483
r_{O-H},Å		1.019	1.012	1.012	0.990
r_{C-O},Å		1.419	1.417	1.417	1.432
$r_{Br^- \cdots H}$,Å		2.149	2.175	2.175	2.389
∠O-O-H,°		91.7	91.8	91.9	93.1
∠C-O-O, °		105.1	106.8	106.8	106.1
∠C-O-O-H, °		179.9	180.0	180.0	180.0
∠O-H…Br^-, °		157.3	157.3	157.3	157.4
q(Br^-), e		-0.880	-0.868	-0.902	-0.890
q(H), e		0.413	0.414	0.406	0.407
q(O^1), e		-0.437	-0.440	-0.446	-0.429
q(O^2), e		-0.367	-0.366	-0.408	-0.381
q(C), e		0.294	0.297	0.276	0.290
^1H ЯМР	δ(-CO-OH), м.д.	13.53	12.84	10.68	9.88
	δ(-CH_3), м.д.	1.24	1.24	1.24	1.12

Параметры молекулярной геометрии, электронного строения и величина химического сдвига ядер ^{1}H, ^{13}C и ^{17}O $(CH_3)_3CO$-OH и его ассоциатов в приближении метода MP2/6-31G(d,p)/PCM

Параметр		$(CH_3)_3CO$-OH	$(CH_3)_3CO$-OH…Br^-	Me_4N^+…$(CH_3)_3CO$-OH
r_{O-O},Å		1.472	1.485	1.493
r_{O-H},Å		0.986	0.985	0.972
r_{C-O},Å		1.450	1.443	1.443
$r_{Br^-\ldots H}$,Å		-	2.375	-
∠O-O-H,°		99.5	95.0	94.5
∠C-O-O, °		108.2	106.0	108.6
∠C-O-O-H, °		112.3	179.9	179.8
∠O-H…Br^-, °		-	167.0	-
q(Br^-), e		-	-0.948	-
q(H), e		0.422	0.403	0.400
q(O^1), e		-0.415	-0.438	-0.413
q(O^2), e		-0.422	-0.416	-0.394
q(C), e		0.276	0.275	0.257
^{1}H ЯМР	δ(-CO-OH), м.д.	8.77	9.13	6.54
	δ(-CH_3), м.д.	1.25	1.22	1.35
^{13}C ЯМР	δ(-CO-OH), м.д.	79.17	77.94	80.18
	δ(-CH_3), м.д.	26.61	28.17	27.61
^{17}O ЯМР	δ(O^1), м.д.	203.61	233.26	189.51
	δ(O^2), м.д.	247.70	211.50	281.12

Пути образования предполагаемых комплексов $(CH_3)_3CO\text{-}OH$ с Me_4NBr

Модель - *а*

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Me_4N^+\ldots CH_3CN\ldots Br^- \rightarrow Me_4N^+\ldots(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^- + CH_3CN \quad (1)$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Br^- \rightarrow (CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^- + Me_4N^+ \rightarrow Me_4N^+\ldots(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^- \quad (2)$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Br^- + Me_4N^+ \rightarrow Me_4N^+\ldots(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-$$

Модель - *б*

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Me_4N^+\ldots CH_3CN\ldots Br^- \rightarrow Me_4N^+\ldots(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN \quad (3)$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Br^-\ldots CH_3CN \rightarrow (CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN + Me_4N^+ \rightarrow Me_4N^+\ldots(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN \quad (4)$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Br^-\ldots CH_3CN + Me_4N^+ \rightarrow Me_4N^+\ldots(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN$$

Модель – *в*

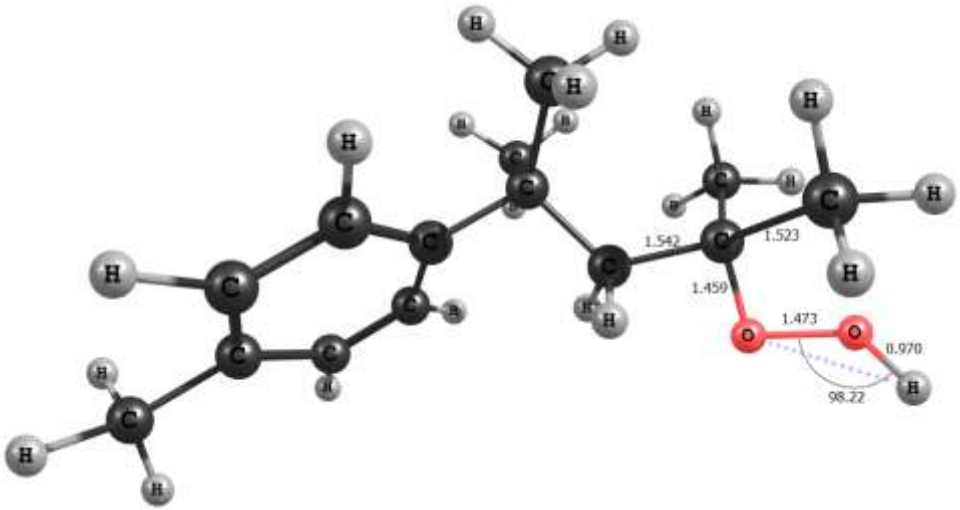
$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Me_4N^+\ldots CH_3CN\ldots Br^- \rightarrow (CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN\ldots Me_4N^+ \quad (5)$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Br^-\ldots CH_3CN \rightarrow (CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN + Me_4N^+ \rightarrow (CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN\ldots Me_4N^+ \quad (6)$$

$$(CH_3)_3CO\text{-}OH + Br^-\ldots CH_3CN + Me_4N^+ \rightarrow (CH_3)_3CO\text{-}OH\ldots Br^-\ldots CH_3CN\ldots Me_4N^+$$

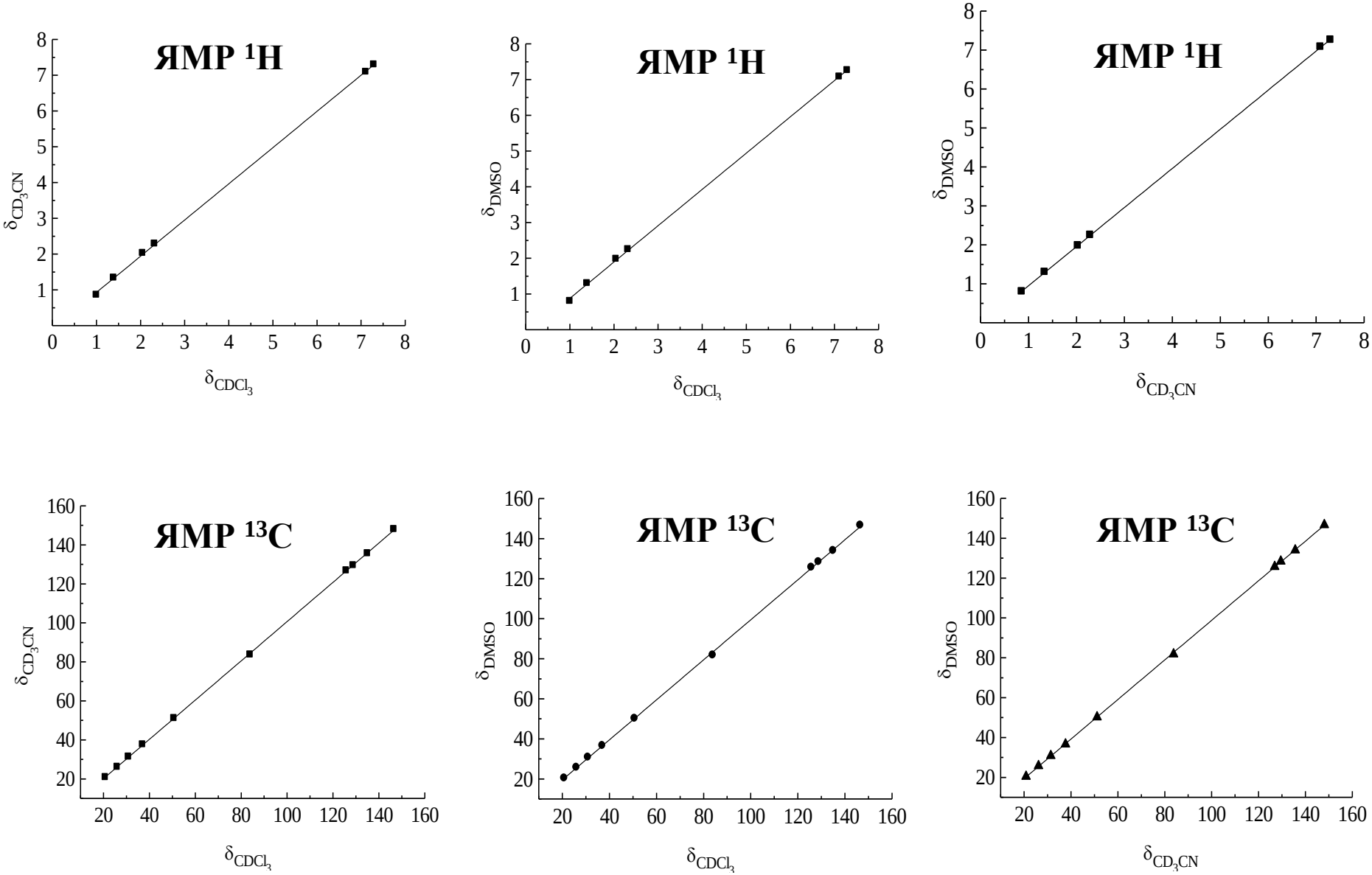
Параметры молекулярной геометрии -CO-OH фрагмента гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила



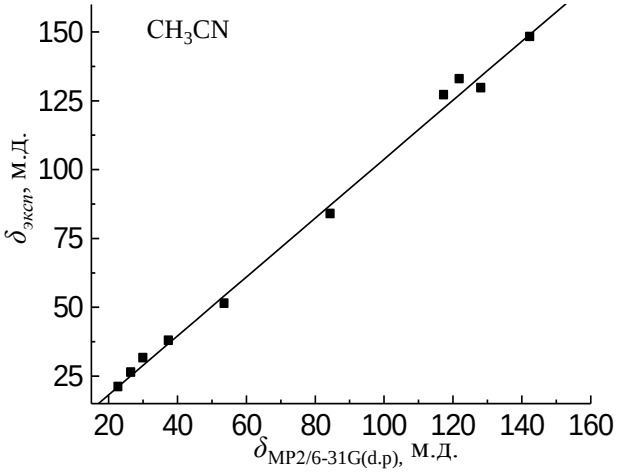
параметр	MP2/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	Эксперимент*
r_{O-O}, Å	1.473	1.456	1.473
r_{C-O}, Å	1.459	1.465	1.443
r_{O-H}, Å	0.970	0.971	0.990
∠C-O-O, º	108.6	110.0	109.6
∠O-O-H, º	98.2	99.9	100.0
∠C-O-O-H, º	112.4	109.1	114.0

***А.Ю. Косников, В.Л. Антоновский, С.В. Линдеман [и др.] // Теорет. и Эксперим. Химия, 1989, Т. 25, с. 82-86.**
экспериментальные данные приведены для $(CH_3)_3CO$-OH

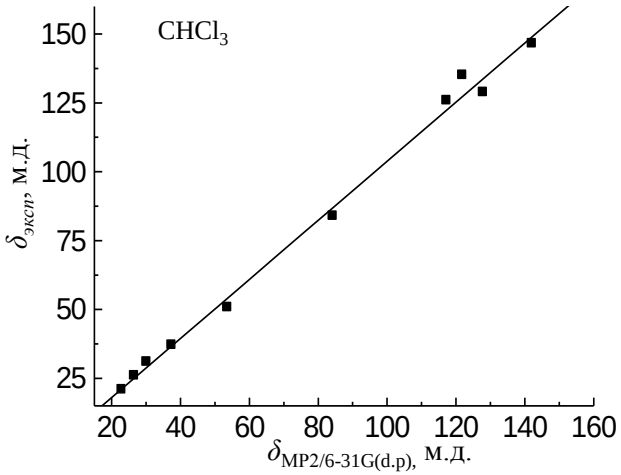
Взаимосвязь между параметрами ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила в различных растворителях



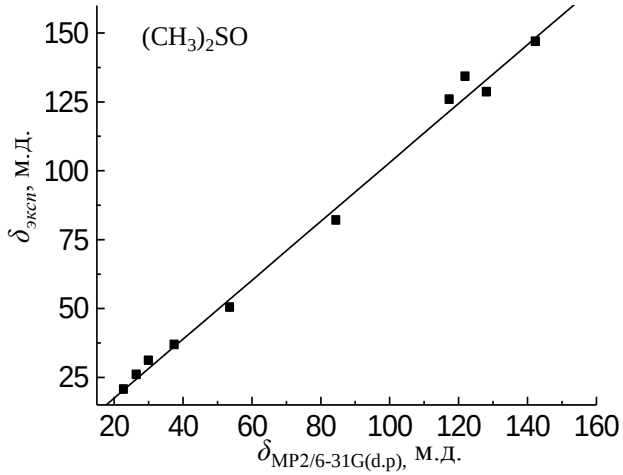
Соотношение между экспериментальными ($\delta_{эксп}$) и расчетными (δ_{MP2} и δ_{B3LYP}) величинами химических сдвигов ядер ^{13}C гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила методами MP2/6-31G(d,p)/PCM/GIAO и B3LYP/6-31G(d,p)/PCM/GIAO



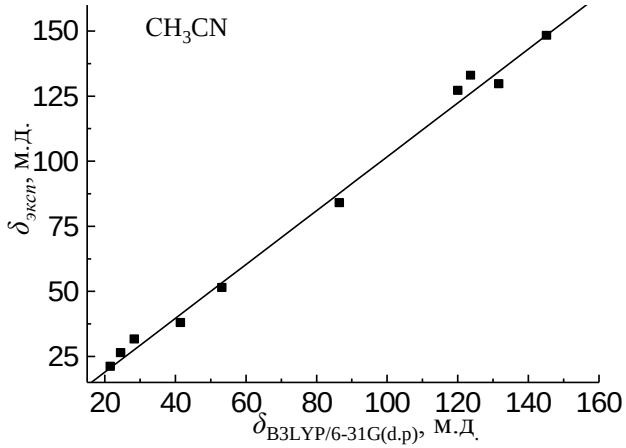
$\delta_{эксп}$ = (1.07 + 0.02)δ_{MP2} - (3.24 + 2.18); R = 0.9979



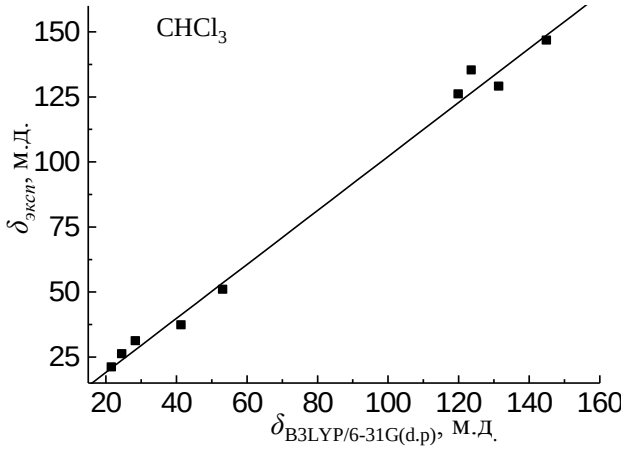
$\delta_{эксп}$ = (1,07 + 0.03)δ_{MP2} - (3.45 + 2.49); R = 0.9973



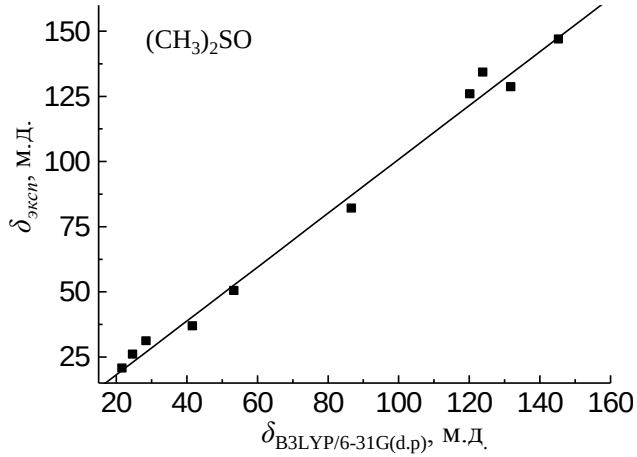
$\delta_{эксп}$ = (1.07 + 0.03)δ_{MP2} - (3.91 + 2.58); R = 0.9971



$\delta_{эксп}$ = (1.03 + 0.03)δ_{B3LYP} - (1.74 + 2.57); R = 0.9970



$\delta_{эксп}$ = (1.04 + 0.03)δ_{B3LYP} - (1.96 + 2..86); R = 0.9963

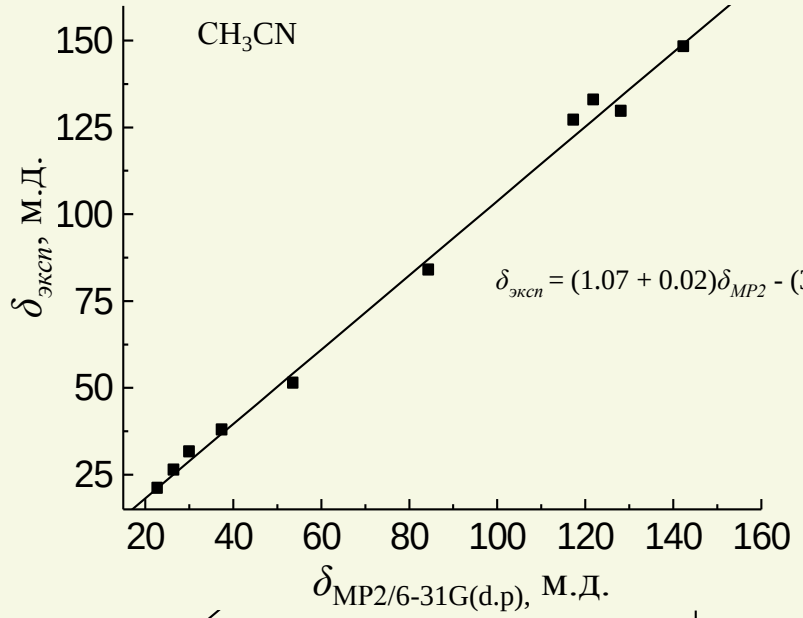


$\delta_{эксп}$ = (1.03 + 0.03)δ_{B3LYP} - (2.50 + 2.98) ;R = 0.9960

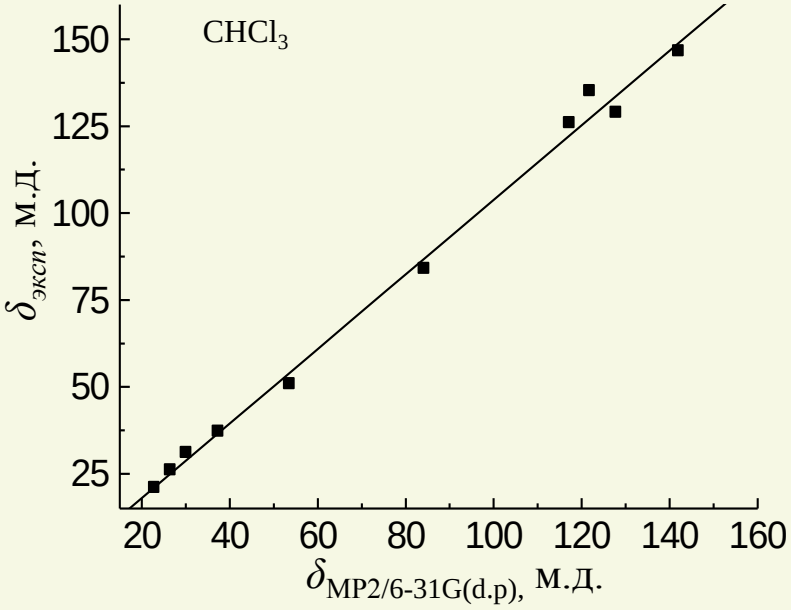
Экспериментальные и расчетные параметры ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила

группа	хлороформ		ацетонитрил		диметилсульфоксид	
	эксперимент	MP2/6-31G(d,p)	эксперимент	MP2/6-31G(d,p)	эксперимент	MP2/6-31G(d,p)
ЯМР ^{1}H						
$-CH_2-$	2.05	1.56	2.03	1.54	1.98	1.54
$-C(\underline{CH_3})_2OOH$	1.00	1.47	0.86	1.48	0.80	1.48
$-C_6H_4C(\underline{CH_3})_2-$	1.39	1.49	1.34	1.50	1.30	1.50
H-aryl	7.11	7.62	7.10	7.66	7.08	7.66
H-aryl	7.29	7.50	7.30	7.54	7.26	7.54
$\underline{CH_3}-C_6H_4-$	2.32	2.29	2.29	2.30	2.25	2.30
-CO-OH	6.77	7.14	8.51	7.32	10.56	7.32
ЯМР ^{13}C						
-CO-OH	83.93	84.29	83.74	84.58	81.79	84.60
$-CH_2-$	50.71	53.69	51.15	53.80	50.18	53.80
$-C(\underline{CH_3})_2OOH$	25.98	26.62	26.13	26.70	25.76	26.70
C	37.03	37.46	37.65	37.64	36.64	37.65
$-C_6H_4C(\underline{CH_3})_2-$	30.91	30.18	31.37	30.22	30.85	30.22
C-aryl	146.55	142.14	148.03	142.50	146.73	142.52
C-aryl	125.81	117.33	126.89	117.52	125.65	117.53
C-aryl	128.81	127.92	129.47	128.29	128.43	128.31
C-aryl	135.01	121.90	135.66	122.08	133.98	122.09
$\underline{CH_3}-C_6H_4-$	20.86	23.01	20.84	23.03	20.45	23.03

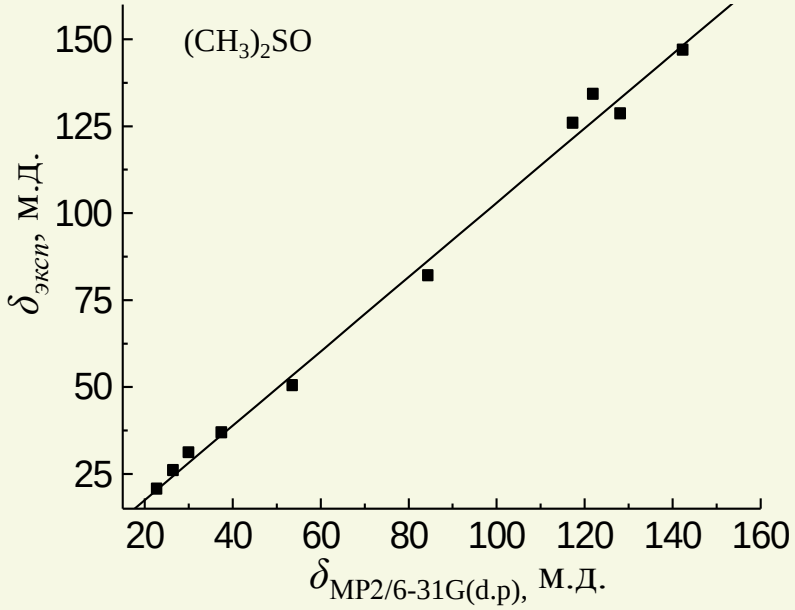
Соотношение между экспериментальными ($\delta_{эксп}$) и расчетными (δ_{MP2}) величинами химических сдвигов ядер ^{13}C гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила (MP2/6-31G(d,p)/PCM/GIAO)



$\delta_{эксп} = (1.07 + 0.02)\delta_{MP2} - (3.24 + 2.18)$; R = 0.9979



$\delta_{эксп} = (1,07 + 0.03)\delta_{MP2} - (3.45 + 2.49)$; R = 0.9973



$\delta_{эксп} = (1.07 + 0.03)\delta_{MP2} - (3.91 + 2.58)$; R = 0.9971

Кинетика распада гидропероксидов в присутствии бромидов тетраалкиламмония

$$\text{RO-OH} \xrightarrow{k_0} \text{ПРОДУКТЫ}$$

$$\text{RO-OH} + \text{Alk}_4\text{NBr} \underset{}{\overset{K_C}{\rightleftharpoons}} [\text{КОМПЛЕКС}] \xrightarrow{k_d} \text{ПРОДУКТЫ}$$

$$k_{ef} = \frac{k_d K_C [\text{Alk}_4\text{NBr}]_0}{1 + K_C [\text{Alk}_4\text{NBr}]_0}$$

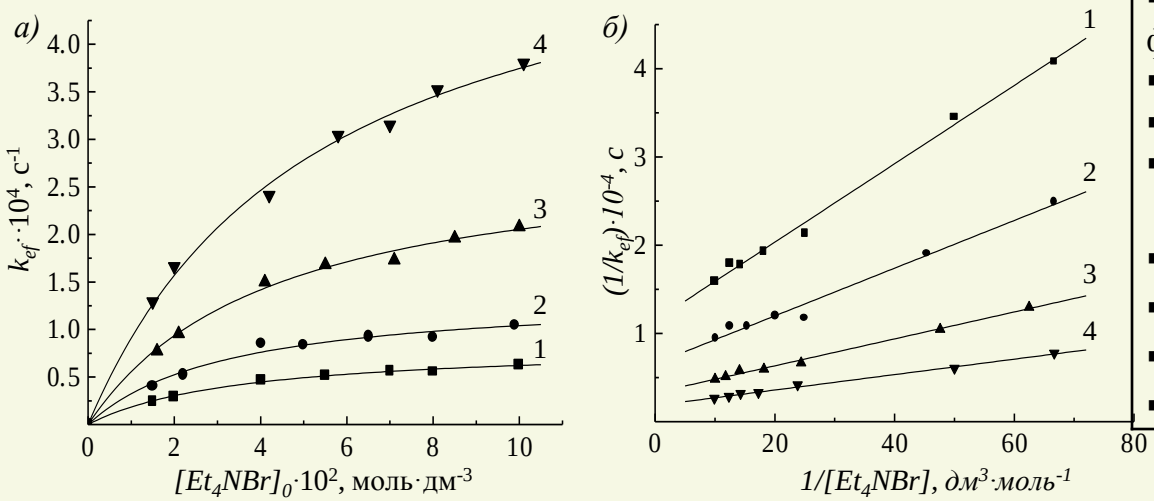
$$\frac{1}{k_{ef}} = \frac{1}{k_d K_C [\text{Alk}_4\text{NBr}]_0} + \frac{1}{k_d}$$

Гидропероксиды

- гидропероксид диметилбензилметила
- гидропероксид 1,1-диметил-3-фенил-пропала
- гидропероксид 1,1-диметил-3-фенил-бутила
- гидропероксид 1,1,3-триметил-3-(*p*-метил-фенил)бутила
- гидропероксид *p*-карбоксиизопропилбензола
- гидропероксид кумила
- гидропероксид трет-бутила

Бромиды тетраалкиламмония

- бромид тетраэтиламмония
- бромид тетрапропиламмония
- бромид тетрабутламмония
- бромид тетрагексиламмония



Зависимость k_{ef} реакции распада гидропероксида *трет*-бутила от концентрации Et_4NBr в прямых координатах (*а*) и в координатах двойных обратных величин (*б*)
$[ROOH]_0 = 5.0\cdot 10^{-3}$ моль·дм$^{-3}$ (1 – 373 K, 2 – 383 K, 3 –393 K, 4 – 403 K)

$$k_0 << k_{ef}$$

$$[ROOH]_0 << [Alk_4NBr]_0$$

•N.A. Turovskij, I.A. Opeida, E.N. Turovskaya, E.V. Raksha, N.O. Kuznetsova, G.E. Zaikov // Oxidation Communications. –2006. – Vol. 29, No. 2. – P. 249-257.
•N.A. Turovskij, E.V. Raksha, Yu.V. Berestneva, E.N. Pasternak, M.Yu. Zubritskij, I.A. Opeida, and G.E. Zaikov // in: Polymer Products and Chemical Processes. Techniques, Analysis, and Applications. - Waretown, New Jersey: Apple Academic Press Inc., 2013. – 322p.
•N.A. Turovskij, E.V. Raksha, O.I. Gevus, I.A. Opeida, G.E. Zaikov // Oxidation Communications. – 2009. – Vol. 32, No 1. - P. 69 – 77.