

УДК 542.943;544.433;544.47

СКОРОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА ДВОЙНОЙ СИСТЕМОЙ ЭПОКСИД СТИРОЛА – п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКОГО РАДИКАЛА СПИРТОВОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2023 г. В. М. Соляников¹, Л. В. Петров^{1*}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

*E-mail: plv@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.10.2022;

после доработки 13.01.2023;

принята в печать 20.01.2023

Изучено окисление кислородом двойной системы (ДС) эпексид стирола (ЭС) – п-толуолсульфо-кислота (ТСК) в растворах трех первичных спиртов: 1-октанола (ОКТ), н-бутанола (БУТ), этанола (ЭТ). Соответствующие концентрационные выражения скоростей окисления имеют следующий вид: $V_{\text{ОКТ}} = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^1$, $V_{\text{БУТ}} = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^{0.63}$, $V_{\text{ЭТ}} = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^{0.7}$ при $[\text{ЭС}] \gg [\text{ТСК}]$. Близость величин энергий активации окисления в трех спиртах контрастирует с разницей величин скоростей окисления: скорость окисления в этаноле в три раза больше, чем в н-бутаноле, и в тридцать раз больше, чем в 1-октаноле.

Ключевые слова: окисление, молекулярный кислород, катализ, эпексид стирола, п-толуолсульфо-кислота, 1-октанол, н-бутанол, этанол.

DOI: 10.31857/S0207401X23120129, **EDN:** JTCNJB

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксиды, в частности эпексид стирола, – важные синтетические промежуточные продукты органического синтеза. Реакция раскрытия цикла оксиранов спиртами, слабыми нуклеофилами, используется при получении прекурсоров широкого спектра фармацевтических препаратов [1–3]. Ускоряют реакцию посредством применения катализаторов, в том числе кислот [4–6].

Каталитическому превращению эпексид стирола под действием сильных кислот свойствен дуализм: параллельно с основным гетеролитическим, инертным в отношении кислорода маршрутом превращения, хорошо известным по классическим работам [7, 8], реализуется маршрут с отчетливо выраженным поглощением кислорода. Обнаружен он сравнительно давно [9], но не объяснен в деталях до сих пор. Тщательное изучение сложной реакции окисления двойной системы (ДС) эпексид стирола (ЭС) – п-толуолсульфо-кислота (ТСК) в растворе 90 об.% трет.бутанола и 10 об.% хлорбензола (БУХ) не позволило доказательно обосновать конкретную схему механизма появления в ДС карбена фенилметилена, реагирующего с кислородом с образованием карбонил-оксида [10].

В предлагаемой работе расширены и одновременно нацеленно сужены рамки условий изучения окисления ДС_(ЭС–ТСК), а именно: изучена кинетика окисления в трех первичных спиртах, послуживших растворителями и одновременно донорами единого для каждого растворителя нуклеофила, атакующего оксирановое кольцо. Выбранные условия, в том числе температурный диапазон эксперимента, позволили в итоге сопоставить скорости окисления в растворах пяти спиртов; измерения в трет.бутанольном и изопропанольном растворах выполнены ранее [9, 11]. Впервые показано, что окисление весьма чувствительно к строению алифатического фрагмента спирта-растворителя; в растворе этанола (ЭТ) скорость окисления оказалась наибольшей. При сравнении полученных данных с результатами прежних работ [9, 11] установлено, что метильные заместители у карбинольного углерода этанола приводят к резкому замедлению поглощения кислорода: в изопропиловом спирте (ИПС) скорость в ~20 раз меньше, чем в этаноле; в трет.бутаноле окисление идет еще на порядок медленнее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этанол марки “Экстра” производства ПАО “Брынцалов” (Россия) с содержанием 95% основ-

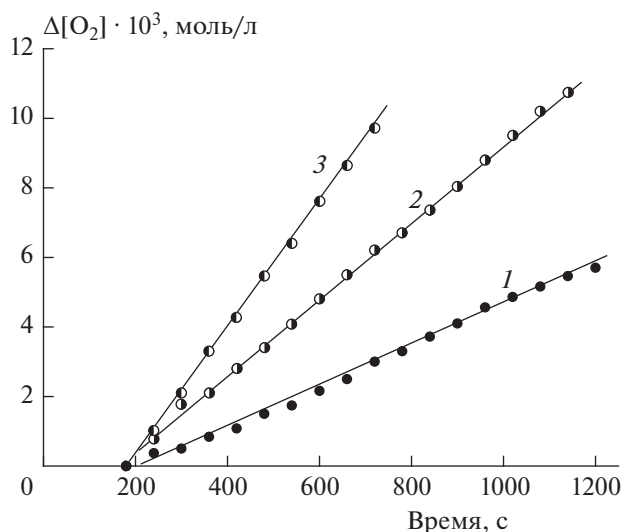


Рис. 1. Примеры кинетических кривых поглощения кислорода двойной системой ЭС–ТСК при $[\text{ЭС}] = 0.52$ моль/л в растворе первичных спиртов: 1 – в этаноле при $[\text{ТСК}] = 4.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (323 К); 2 – в н-бутаноле при $[\text{ТСК}] = 2.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (333 К); 3 – в 1-октаноле при $[\text{ТСК}] = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (343 К).

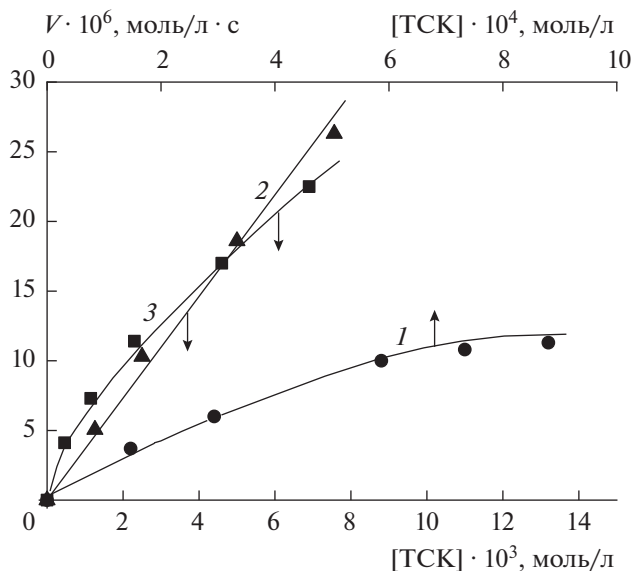


Рис. 2. Зависимости скорости поглощения кислорода двойной системой ЭС–ТСК от концентрации кислоты при постоянном значении $[\text{ЭС}] = 0.52$ моль/л в следующих растворах: 1 – этанола, 323 К; 2 – 1-октанола, 343 К; 3 – н-бутанола, 333 К.

ного вещества абсолютировали и затем перегоняли при атмосферном давлении с хлоркальциевой трубкой. Абсолютирование проводили с использованием порошка цеолита (шарики диаметром 4 Å) марки Zeosorb производства компании Wolfen (Germany), предварительно высушенного при температуре 200°C. Расход реактивов – 1 кг цеолита на 1 л этанола. После осушки спирт отфильтровывали от цеолита и ректифицировали при 78°C. Спирт 1-октанол (ОКТ) марки “Ч” производства компании “Реахим” для очистки перегоняли в вакууме в атмосфере аргона. Рабочую фракцию отбирали при 83–85°C. Спирт н-бутанол (БУТ) марки “ЧДА” производства фирмы “Авогадро” (Россия) также подвергали вакуумной ректификации в атмосфере аргона, рабочую фракцию отбирали при 39°C. В работе использовали стандартно очищенные реактивы – эпоксид стирола и п-толуолсульфонокислоту. Эпоксид двукратно перегоняли в вакууме в атмосфере аргона (реактив компании Sigma-Aldrich (USA), 97% основного вещества в исходном реактиве). Кислоту марки “Ч” очищали путем перекристаллизации из этанола.

В работе использовали стандартную методику измерения скоростей поглощения кислорода на манометрической установке постоянного давления [11]. Скорости окисления (V) рассчитывали по тангенсам углов наклона кинетических кривых. Отсчет времени опыта начинали с момента погружения кварцевого реактора в термостатирующую жидкость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры экспериментальных кинетических кривых представлены на рис. 1; в трех использованных растворителях поглощение кислорода $ДС_{(\text{ЭС}-\text{ТСК})}$ идет с постоянной скоростью. Зависимости скорости окисления V от концентрации кислоты при $[\text{ЭС}] = \text{const}$ представлены на рис. 2. Скорость окисления $ДС$ прямо пропорциональна концентрации ТСК в растворе 1-октанола, что соответствует первому порядку реакции окисления по ТСК. В растворителях этаноле (кривая 1 рис. 2) и н-бутаноле (кривая 3) наблюдается явное отклонение зависимостей $V = f([\text{ТСК}])$ от прямой линии вниз. Расчет по экспериментальным точкам кривых 1 и 3 рис. 2 дал следующие величины n частных порядков по $[\text{ТСК}]$: $n_{\text{ЭТ}} = 0.70 \pm 0.05$ и $n_{\text{БУТ}} = 0.63 \pm 0.05$.

Зависимости скорости окисления V от $[\text{ЭС}]$ при $[\text{ТСК}] = \text{const}$ приведены на рис. 3. Кривая для этанола по виду совершенно аналогична кривой, полученной для окисления $ДС$ в растворе БУХ [9]: плавный подъем и четко выраженный диапазон концентраций эпоксида, в котором скорость неизменна, – так называемая кривая с насыщением. Диапазону концентраций эпоксида, в котором V постоянна, отвечает нулевой порядок по эпоксиду, так что концентрационное выражение скорости окисления в этанольном растворе имеет вид $V_{\text{ЭТ}} = k_{\text{ЭТ}}[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^{0.7}$. Кривые 2 и 3 рис. 3 по виду – зависимости со слабо выраженными экстремумами в области средних экспериментальных значений $[\text{ЭС}]$.

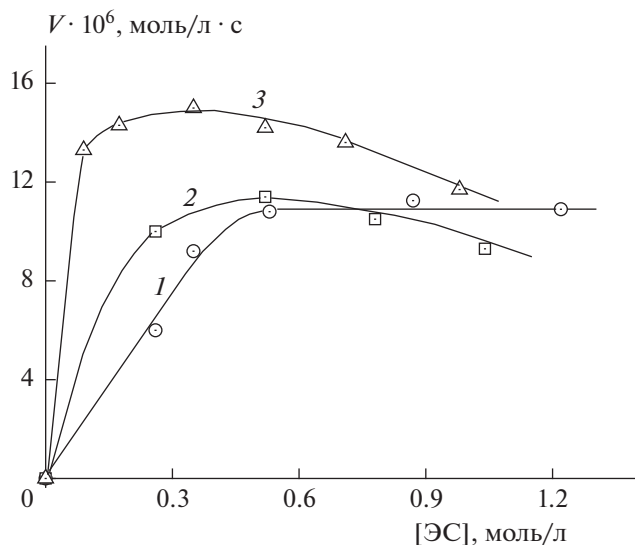


Рис. 3. Зависимости скорости окисления $ДС_{(ЭС-ТСК)}$ от $[ЭС]$: 1 – этанол, $[ТСК] = 1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 323 К; 2 – н-бутанол, $[ТСК] = 2.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 333 К; 3 – 1-октанол, $[ТСК] = 3.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 343 К.

В растворе 1-октанола скорость при изменении $[ЭС]$ в 7 раз в диапазоне 0.1–0.7 моль/л изменяется в пределах $\pm 10\%$. Аналогичная картина наблюдается в случае окисления в н-бутаноле. Поэтому предполагаем нулевой порядок реакции окисления по ЭС в трех спиртовых растворителях. Концентрационные выражения скоростей окисления с учетом зависимостей V от $[ТСК]$ таковы: $V_{ОКТ} = k_{ОКТ}[ЭС]^0[ТСК]^1$, $V_{БУТ} = k_{БУТ}[ЭС]^0[ТСК]^{0.63}$, $V_{ЭТ} = k_{ЭТ}[ЭС]^0[ТСК]^{0.7}$. С учетом особенностей формы кривых рис. 3, выбирая рабочие концентрации эпоксида для опытов при переменной температуре, остановились на точке, соответствующей $[ЭС] = 0.52$ моль/л, расположенной в середине пологих участков кривых рис. 3.

Зависимости логарифмов скоростей окисления от $10^3/T$ приведены на рис. 4. Расчеты по тангенсам углов наклона кривых рис. 4 дают близкие величины энергии активации: $E_{ОКТ} = 86.2$, $E_{БУТ} = 84.28$, $E_{ЭТ} = 76.6$ кДж/моль. Соответственно, концентрационному выражению $V_{ОКТ}$ соответствует аррениусовская форма псевдомолекулярной эффективной константы скорости: $k_{ОКТ} [с^{-1}] = 5.5 \cdot 10^{10} \exp(-86.2/RT)$. Для н-бутанола и этанола удельные скорости в общем виде выражаются как $k_{БУТ} = 9.6 \cdot 10^9 \exp(-84.28/RT)$ и $k_{ЭТ} = 3.25 \cdot 10^9 \exp(-76.6/RT)$ соответственно. С использованием этих данных и данных по окислению $ДС_{(ЭС-ТСК)}$ в растворах трет.бутанола [9] и изопропанола [11] рассчитали скорости поглощения кислорода в пяти спиртах: в трех первичных, во вторичном (ИПС) и в трет.бутаноле. Условия расчета едины для пяти растворителей: 0.52 моль/л ЭС,

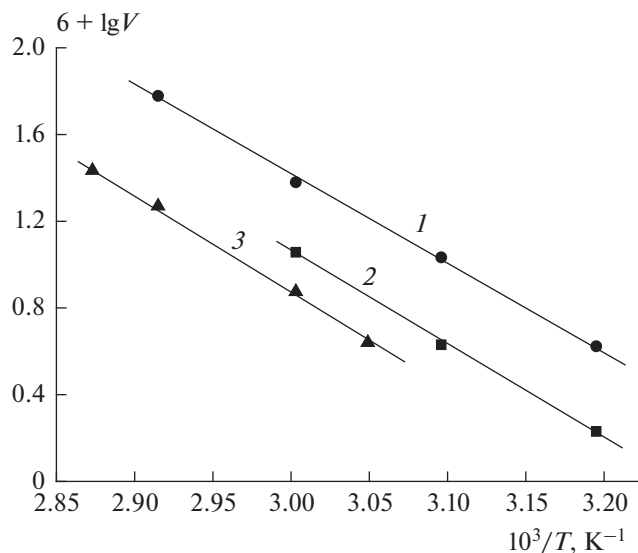
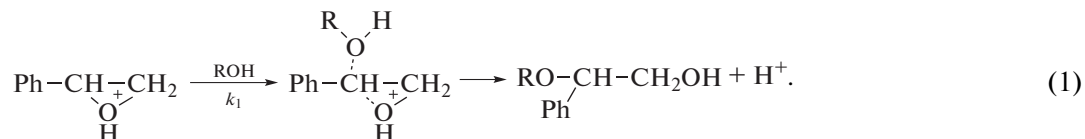


Рис. 4. Зависимости логарифмов скоростей окисления $ДС_{(ЭС-ТСК)}$ от $10^3/T$ в растворах спиртов при $[ЭС] = 0.52$ моль/л: 1 – этанола при $[ТСК] = 1.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – н-бутанола при $[ТСК] = 2.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – 1-октанола при $[ТСК] = 5.10 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ТСК, 333 К. Результаты расчета представлены на рис. 5 и в табл. 1. Информативность этих данных очевидна. Общий вывод, следующий из данных рис. 5: любое увеличение длины алифатического хвоста спирта снижает скорость окисления. Эффект при простом удлинении за счет увеличения числа метиленовых групп проявляется менее резко, чем при увеличении объема концевой алкильной группы путем введения $СН_3$ -заместителей к карбинольному углероду этанола (в ряду этанол – изопропанол – трет.бутанол); ср. кривые 1 и 2. Объяснять данные рис. 5 участием в окислении увеличенных алкильных фрагментов в качестве субстратов бессмысленно: и метиленовые, и метильные группы устойчивы в отношении радикального окисления. К тому же увеличение алифатических частей спиртов приводит не к ускорению, а к замедлению окисления (рис. 5).

Исходную позицию для катализированного кислотой алкоголиза эпоксида (гетеролиз) и обнаруженного при этом поглощения кислорода (его, естественно, связывали с протеканием неизвестной ранее радикальной, гомолитической реакции) полагаем одинаковой: это протонизация в подкисленном спиртовом растворе и последующее S_N2 -замещение; нуклеофил – спирт-растворитель, продукт – замещенный этанол (“аномальный продукт” по классификации работ начала прошлого века):

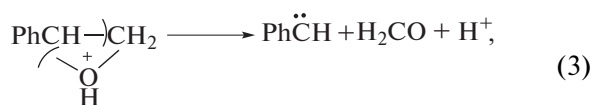


Такие реакции чувствительны к пространственным (стерическим) затруднениям [7] и, естественно, нуклеофильное замещение должно протекать медленнее в спиртах-растворителях с более объемным (ИПС, трет.бутанол) или более удлиненным радикалом R (н-бутанол, 1-октанол). Какое же отношение имеет замедление гетеролитической реакции алкоголиза оксиранового кольца эпоксида к замедлению поглощения кислорода двойной системой ЭС–ТСК? Да самое прямое, если и алкоголиз, и появление реагирующей с кислородом частицы идут через одно переходное состояние, а может быть, и через один

промежуточный комплекс. Первое убедительное указание на возможность такой трактовки получено в работах [9, 12, 13] — скорости расходования ЭС, поглощения O_2 , накопления продуктов окисления бензальдегида и пероксида водорода одинаково выражаются через концентрации исходных реагентов, эпоксида и ТСК: $V_j = k_j[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^1$. Тожественность кинетических закономерностей расходования исходных веществ, эпоксида и кислорода, и накопления двух продуктов окисления была естественно истолкована в рамках протекания одной реакции [14]:



В схеме (2), несмотря на ее несовершенство, верно предсказано, что окисление ДС_(ЭС–ТСК) по своей природе — не радикальный, а гетеролитический процесс появления карбена, способного реагировать с кислородом. Главный недостаток схем (1) и (2) заключается в том, что нереально превратить молекулу протонизованного эпоксида в карбен через энергозатратную стадию образования карбокатиона. Альтернативная схема появления карбена:



непосредственно из протонизованного эпоксида тоже имеет недостаток: эндотермичность такой реакции составляет ~300 кДж/моль; это при том, что энергии активации окисления ДС в спиртовой среде составляют около 80 кДж/моль (см. выше).

Очевидное убедительное доказательство жесткости связи или же единства реакций расходования ЭС в двойной системе и ее окисления получено [14] в ходе изучения каталитического ингибирования этих процессов галоид-анионами. В частности, было установлено, что галоид-анионы, не расходуясь в ДС_(ЭС–ТСК), с одинаковой эффективностью тормозят при этом три процесса: брутто-расходование ЭС (процесс минимум на ~96% гетеролитический), поглощение кислорода и накопление бензальдегида (БА) — продукта окисления ЭС. Для трех скоростей, $V_{\text{ЭС}}$, V_{O_2} и $V_{\text{БА}}$,

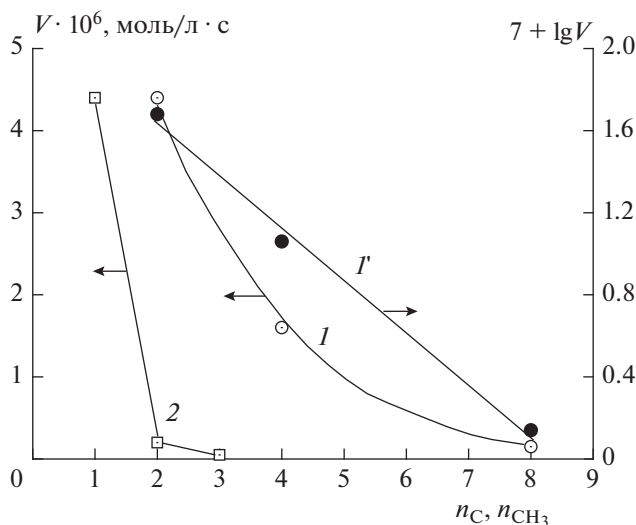
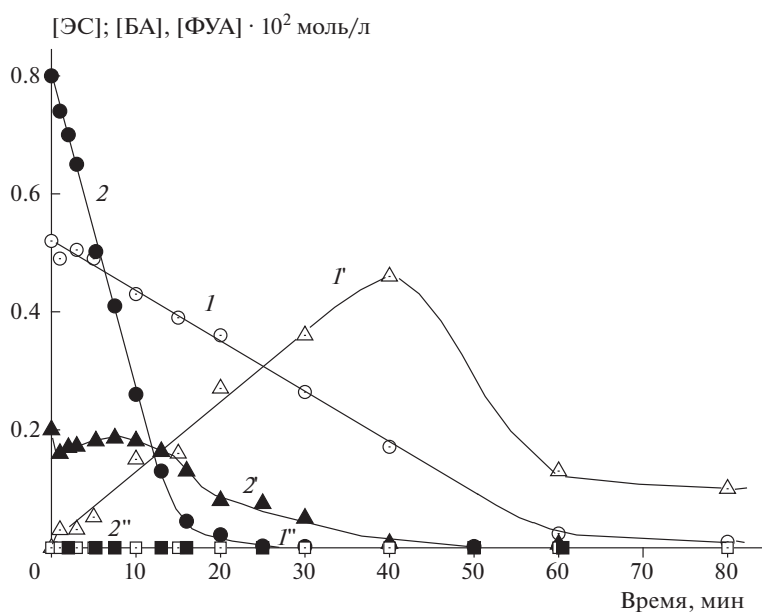


Рис. 5. Зависимости расчетных величин скоростей окисления V двойной системы ЭС–ТСК в растворах при $[\text{ТСК}] = 1.0 \cdot 10^{-4}$, $[\text{ЭС}] = 0.52$ моль/л (333 К): 1 — уменьшение V с увеличением количества углеродных атомов (n_C) в молекулах первичных спиртов — этанола ($n_C = 2$), н-бутанола ($n_C = 4$), 1-октанола ($n_C = 8$); I' — логарифмов скоростей окисления ($\lg V$) от n_C ; 2 — от числа метильных групп n_{CH_3} — заместителей при карбинольном атоме углерода для растворителей этанола ($n_{\text{CH}_3} = 1$), изопропанола ($n_{\text{CH}_3} = 2$), трет.бутанола ($n_{\text{CH}_3} = 3$).

Спирт	$V \cdot 10^8$	$V/V_{\text{БУХ}}$	$7 + \lg V$
БУХ (9 : 1)	2.3	1.0	—
1-Октанол	14.8	6.4	0.17
ИПС	21.6	9.4	—
н-бутанол	155.0	67.4	1.19
Этанол	440.0	191.0	1.6

Анионы хлора, заметим, не тормозят окисление недавно обнаруженных в качестве объектов исследования тройных систем на основе эпоксида стирола [15–18]. Хлориды меди являются катализаторами окисления тройных систем, видимо, принципиально отличного от окисления ДС_(ЭС–кислота), которое галоид-ионами эффективно подавляется. Причем галоид-анионы (бром, иод) тормозят не только окисление ДС и расходование эпоксида, но подавляют и распад гидропероксидов, вводимых в ДС в атмосфере аргона [19], т.е. как бы тормозят реакцию карбенов с ROOH. Реакция Cl[–] непосредственно с фенилметиленами маловероятна – оторвать электрон от Cl[–] двухвалентный углерод не может. Следовательно, торможение осуществляется, вероятно, на стадии комплексообразования, предшествующего акту кислотно-каталитического разрушения, например через электростатическую деформацию (делокализацию) благоприятствующего реакции распределения положительного заряда по активированному протонизацией промежуточному комплексу с последующим его разрушением:



ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 42 № 12 2023

Последний по времени поступления довод в пользу гипотезы связи сопряженности реакций алкоголиза и появления карбена представляют данные этой работы. Главное в них – при изменении формы и величины алифатического фрагмента спирта (он же – растворитель, он же – реагент) изменяется его способность атаковать оксирановое кольцо; при этом симбатно меняется способность двойной системы эпоксид–кислота поглощать кислород. В подтверждение этого вывода приводим данные опытов по сравнению скоростей брутто-расходования ЭС в ДС_(ЭС–ТСК) в растворах этанола и 1-октанола (рис. 6). Отношение удельных скоростей расходования ЭС – $k_{ЭТ}/k_{ОКТ} \approx 16$ ($k = V/[ТСК]$), т.е. эпоксид гораздо быстрее расходуется в этаноле. Этот результат согласуется с наблюдениями и выводами, сделанными выше. Из рис. 6 следуют два интересных наблюдения: 1) в растворах первичных спиртов в ДС_(ЭС–ТСК) не накапливается фенилуксусный альдегид (ФУА); в трет-бутанольных растворах скорость его накопления примерно на порядок превышала скорость накопления бензальдегида; 2) кинетика образования бензальдегида в растворах первичных спиртов явно сложнее, чем в растворах БУХ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В завершение статьи констатируем, что перспективную, по нашему мнению, мысль о жесткой связи процессов гетеролиза ЭС и окисления ДС_(ЭС–ТСК) воплотить в конкретную схему механизма превращения ДС не удалось. Изучения макрокинетики сложного каталитического процесса для этого оказалось недостаточно. Возможно, действенным средством дальнейшего исследования механизма превращения двойной системы, поглощающей кислород, могут быть соответствующие расчетные работы, объясняющие появление карбена в условиях протекания гетеролитической реакции превращения эпоксида под действием кислоты в мягких условиях. Не исключено, что в понимании механизма могло бы помочь экспериментальное решение вопроса о пути появления пероксида водорода в окисляющейся двойной системе.

Работа выполнена по теме госзадания (тема № АААА–А19–119071890015–6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorzynski Smith J. // Synthesis. 1984. № 8. P. 629; <https://doi.org/10.1055/s-1984-30921>
2. Vilotijevic I., Jamison T.F. // *Angev. Chem. Inter. Ed.* 2009. V. 48. № 29. P. 5250; <https://doi.org/10.1002/anie.200900600>
3. Крылов А.В., Мохаммед А.Х., Егорова В.В., Борисова Е.Я., Борисова Н.Ю., Флид В.Р. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 6. С. 1119.
4. Weil T., Kotke M., Kleiner Ch. M., Schreiner P.R. // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 8. P. 1513; <https://doi.org/10.1021/ol800149y>
5. Zhou Y.-X., Chen Y.-Z., Hu Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 1; <https://doi.org/10.1002/chem.201404104>
6. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Concepcion P., Fornes V., Garsia H. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 44. P. 5443; <https://doi.org/10.1039/c2cc31385e>
7. Parker R.E., Isaacs N.S. // *Chem. Rev.* 1959. V. 53. № 4. P. 737; <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
8. Biggs J., Chapman N.B., Finch A.F., Wray V. // *J. Chem. Soc. (B).* 1971. V. 1. P. 55; <https://doi.org/10.1039/J29710000055>
9. Петров Л.В., Соляников В.М. // *ДАН.* 1996. Т. 350. № 3. С. 357.
10. Спиринов М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 10. С. 2452.
11. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 12. С. 22; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090084>
12. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Нефтехимия.* 1999. Т. 39. № 2. С. 107.
13. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Нефтехимия.* 2003. Т. 43. № 3. С. 199.
14. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Нефтехимия.* 2012. Т. 52. № 5. С. 362.
15. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 10. С. 21; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16100095>
16. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 12. С. 28; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120075>
17. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 1. С. 19; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010112>
18. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 7. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070086>
19. Петров Л.В., Соляников В.М. // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 2. С. 164.