

УДК 542.943; 544.032.732; 544.433

ОКИСЛЕНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ЭПОКСИД СТИРОЛА – ГИДРОХИНОН – ХЛОРИД Cu(II) В РАСТВОРЕ МЕТАНОЛА

© 2024 г. Л. В. Петров^{1, *}, В. М. Соляников¹

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

*E-mail:plv@acr.ac.ru,

Поступила в редакцию 13.11.2023;

после доработки 05.12.2023;

принята в печать 20.12.2023

Изучено расходование эпоксида стирола (ЭС) и гидрохинона (ГХ) в тройной системе ЭС – ГХ – Cu(II) в атмосфере кислорода в растворе метанола. Манометрически исследовано поглощение кислорода тройной системой ЭС – ГХ – CuCl₂. Получены выражение скорости через концентрации реагентов: $V = k [\text{Cu(II)}]^1 [\text{ГХ}]^0 [\text{ЭС}]^0$, и значение эффективной константы скорости окисления $k [\text{с}^{-1}] = 1.82 \cdot 10^5 \exp(-40/RT)$ в температурном диапазоне 308–323 К. Обсуждается механизм окисления.

Ключевые слова: окисление, молекулярный кислород, катализ, эпоксид стирола, гидрохинон, хлорид меди, метанол.

DOI: 10.31857/S0207401X24090062

1. ВВЕДЕНИЕ

Данные по реакциям эпоксидов, катализируемым соединениями металлов, занимают в научной литературе значительную часть информационного пространства химии оксиранов в целом. В 2006 году в компактном обзоре Шнайдера [1] приведены данные по реакциям каталитического раскрытия оксиранового кольца с 1,2-бифункционализацией по реакциям с нуклеофилами различной природы; обзор фиксировал выраженный прогресс в химии элегантного синтеза ценных фармпрекурсоров в девяностые годы и в начале 21-го столетия.

Характерно, что в [1] и более поздних работах по этой теме [2–5] отсутствуют сведения о механизме этих сложных реакций. Иногда лишь представлены брутто-схемы перехода исходных веществ в конечные и подразумевается, что вопрос о механизме давно решен при изучении химии кислотного катализа эпоксидов [6–10].

Однако в реакциях этого рода (называемых далее “тройные” системы (ТрС) – по числу реагентов: эпоксид – нуклеофил – катализатор) способны участвовать разного строения эпоксиды и около двадцати классов нуклеофилов [1], а также десятки металлов в их комбинациях с разными

лигандами. Вариативность механизмов превращения для упомянутых тройных систем представляется вполне вероятной, и, вообще говоря, уже известны случаи параллельного протекания гетеро- и гомолитических процессов для некоторых тройных систем. Например, тройные системы эпоксид стирола (ЭС) – амин – кислота [11, 12] и эпоксид – гидрохинон (ГХ) – кислота [13] поглощают кислород по реакции, параллельной основному каналу гетеролитического расходования эпоксида. Интенсивное поглощение кислорода наблюдается при введении в совместный спиртовой раствор ЭС – CuCl₂ анилина [14], α -нафтола [15], ионола [16]. Необычность природы химической реакции, в которой классические ингибиторы радикально-цепного окисления [17, 18] ускоряют поглощение кислорода в ТрС эпоксид – Cu(II) – ароматический спирт, очевидна. Для ТрС эпоксид циклогексена – ионол – CuCl₂ [19] отношение скоростей поглощения кислорода, V_{O_2} , и брутто-расходования эпоксида, $V_{O_2}/V_{ЭПГ} = (0.5)$, т.е. на гомолиз приходится половина израсходованного эпоксида.

В данной статье представлена попытка изучения сложного механизма поглощения молекулярного кислорода тройной системой ЭС – ГХ – CuCl₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дважды перегнанный в вакууме эпоксид стирола производства компании Sigma-Aldrich (USA) чистотой, 97% кристаллогидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “ЧДА”, гидрохинон марки “Hydrohinon reinest” производства компании AppliChem (Germany), а также растворитель метанол марки “ХЧ” (АО “Вектон”, Санкт-Петербург). Измерение скоростей поглощения кислорода выполняли на манометрической установке, оснащенной устройством автоматической компенсации изменения давления. Кварцевый реактор с рабочим раствором нагревали до температуры опыта в течение трех минут при энергичном перемешивании раствора, после чего начинали измерение поглощения кислорода. Начальные скорости V рассчитывали по тангенсам наклонов касательных к начальным участкам кинетических кривых окисления.

Продукты реакции изучали, проводя опыты в стеклянном молибденовом барботажном реакторе. Совместный раствор эпоксида стирола, гидрохинона и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (далее – просто CuCl_2) в течение трех минут нагревали до необходимой температуры, после чего начинался отсчет времени опыта и отбор проб для анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [16]. В быстро охлажденных пробах контролировали содержание ЭС, ГХ, бензохинона (БХ) и бензальдегида (БА). Пробы объемом 0.5 мкл через дозатор вводили в стеклянные колонки жидкостного хроматографа “ГПЦ” (Чехия) с УФ-детектором LCD 2563. В случае ГХ и БХ использовали фильтр с $\lambda = 313$ нм и стеклянную колонку размером 150×3 мм с наполнителем Separon SGX C18 (~5 мкм); элюент – метанол : ацетонитрил : вода в соотношении 70:20:10 об.%, $P \sim 10$ МПа, расход – 0,2 мл/мин. Для анализа эпоксида и БА применяли фильтр с $\lambda = 254$ нм и стеклянную колонку размером (150×3 мм) с наполнителем Separon SGX CN (~5–7 мкм); элюент – эталонный гептан + 0.1 об.% изопропилового спирта, $P \sim 5$ МПа, расход – 0,5 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены примеры кинетических кривых превращения тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 (рис. 1) и ее окисления молекулярным кислородом (рис. 2); недостающие третьи компоненты введены по ходу опытов в соответ-

ствующие двойные системы. Данные рис. 1 и 2 ясно показывают, что исследуемая ТрС – типичная синергистическая система, для скоростей окисления и брутто-превращения которой выполняется условие $V_{\text{ТрС}} \gg V_{\text{ГХ} - \text{CuCl}_2} + V_{\text{ЭС} - \text{CuCl}_2} + V_{\text{ЭС} - \text{ГХ}}$, т.е. скорости в тройной системе превышают суммы скоростей реакций возможных двойных систем. На рис. 3 представлены кинетические кривые расходования ЭС и ГХ и накопления продуктов БХ и БА. Рисунок 3 иллюстрирует сложность кинетики превращения ТрС, а в табл. 1 эта сложность проиллюстрирована количественно: в ходе опыта (время опыта разбито на отрезки $\Delta t = 3$ мин) уменьшается в пять раз отношение количеств израсходовавшегося эпоксида и гидрохинона. Кроме того, за время опыта в ~15 раз снижается активность медного катализатора, рассчитанная как число каталитических циклов $\nu = \Delta[\text{ЭС}]/[\text{CuCl}_2]$. Близко к единице, отношение количеств израсходовавшегося гидрохинона и накопившегося продукта его превращения бензохинона, которое возрастает к концу опыта.

Из табл. 1 непонятно (см. первый столбец), каким образом убыль одной молекулы ГХ в ТрС вызывает в начале опыта расходование пятнадцати молекул эпоксида? Почему отношение $\Delta[\text{ЭС}]/\Delta[\text{ГХ}]$ уменьшается в ходе опыта? В работе [16] при изучении окисления тройной системы ЭС – ГХ – ионол зафиксирована величина $\Delta[\text{ЭС}]/\Delta[\text{Ионол}] = 5.4$. Никаких комментариев по этому поводу дано не было (далее мы коснемся этой темы).

На рис. 4 и 5, приведены данные изучения поглощения O_2 тройной системой (ЭС – ГХ – CuCl_2). Зависимости скорости окисления от $[\text{CuCl}_2]$, $[\text{ЭС}]$ и $[\text{ГХ}]$ в метаноле представлены кривыми 1, 2 рис. 4 и кривой 1 рис. 5. Скорость пропорциональна концентрации CuCl_2 . При $[\text{ЭС}], [\text{ГХ}] \gg [\text{CuCl}_2]$ скорость перестает зависеть от $[\text{ЭС}]$ и $[\text{ГХ}]$; в этих условиях $V = k$

Таблица 1. Динамика изменения параметров превращения тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2

Время опыта ($t_n - t_{n+3}$), мин	$\frac{\Delta[\text{ЭС}]}{\Delta[\text{ГХ}]}$	$\nu = \frac{\Delta[\text{ЭС}]}{[\text{CuCl}_2]}$	$\frac{\Delta[\text{ГХ}]}{\Delta[\text{БХ}]}$
0–3	15	130	1.0
3–6	13	35	0.8
6–9	10	26	1.0
9–12	~7	17	1.2
12–15	3	~9	1.3

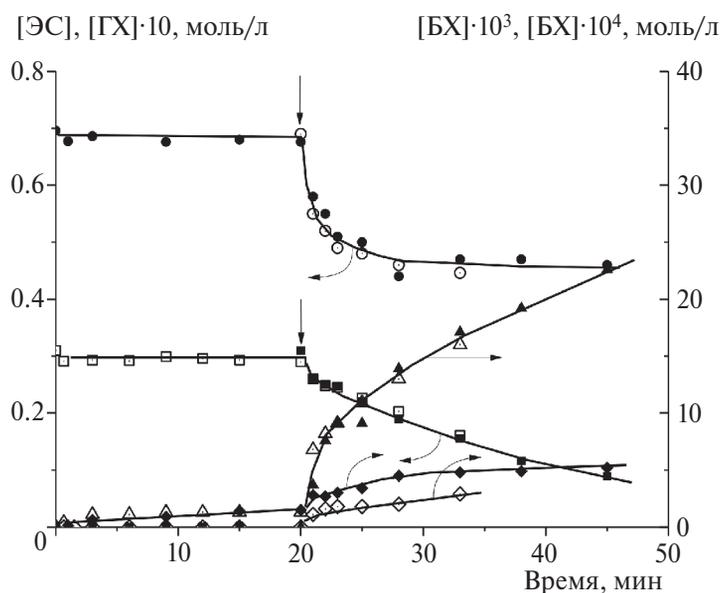


Рис. 1. Кинетика превращения тройной системы ЭС–ГХ–CuCl₂; опыты с введением третьих компонентов в соответствующие двойные системы: светлые точки – опыт с введением ЭС в двойную систему ГХ–CuCl₂, темные точки – опыт с введением ГХ в двойную систему ЭС–CuCl₂, моменты ввода отмечены вертикальными стрелками. Кружки – ЭС, квадраты – ГХ, треугольники – БХ, ромбы – БА. Барботаж кислородом, [ЭС]₀ = 0.69, [ГХ]₀ = 0.031, [CuCl₂] = 11.5 · 10⁻⁴ моль/л, растворитель – метанол, 318 К.

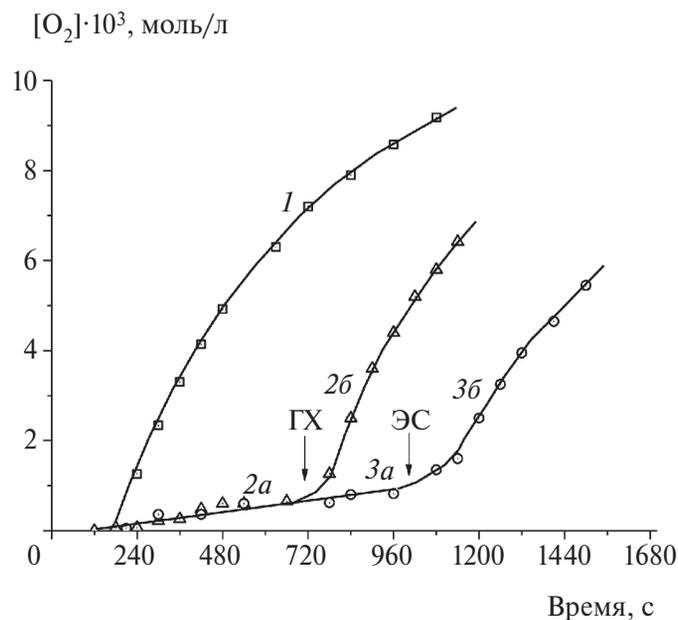


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода: 1 – тройной системой ЭС – ГХ – CuCl₂; 2а – двойной системой ЭС – CuCl₂; 2б – после ввода в двойную систему гидрохинона (отмечено стрелкой); 3а – двойной системой ГХ – CuCl₂; 3б – после ввода эпоксида в двойную систему. [ЭС]₀ = 0.35, [ГХ]₀ = 0.031, [CuCl₂] = 5.76 · 10⁻⁴ моль/л, растворитель – метанол, 323 К.

$[CuCl_2]^1[ЭС]^0[ГХ]^0$, где k – эффективная псевдомолекулярная константа скорости поглощения кислорода. Порядок по кислороду, рассчитанный из зависимости скорости от содержания O_2 в смеси его с азотом (кривая 2 рис. 5), $n = 0.75 \pm 0.05$. Вид зависимости, т.е. возрастание скорости окисления при увеличении содержания

O_2 в газовой смеси, свидетельствует о том, что окисление не является радикально-цепным процессом. При изучении кинетики окисления ТрС получено выражение скорости окисления через концентрации реагентов: $V = k' [CuCl_2]^1[ЭС]^0[ГХ]^0[O_2]^{0.75} = k [CuCl_2]^1[ЭС]^0[ГХ]^0$; $k [c^{-1}] = k' [O_2]^{0.75}$.

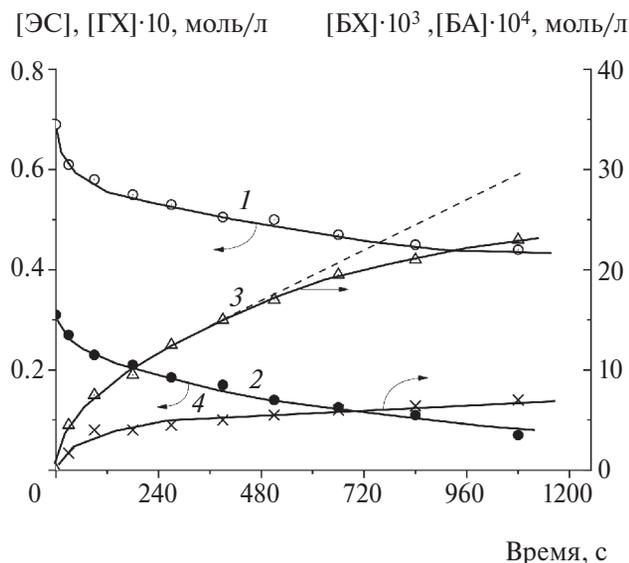


Рис. 3. Кинетические кривые расходования эпоксида (1) и гидрохинона (2); кривые накопления бензохинона (3) и бензальдегида (4) в растворе тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 . Барботаж O_2 , $[\text{ЭС}]_0 = 0.69$, $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$, $[\text{CuCl}_2] = 11.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель – метанол, 318 К.

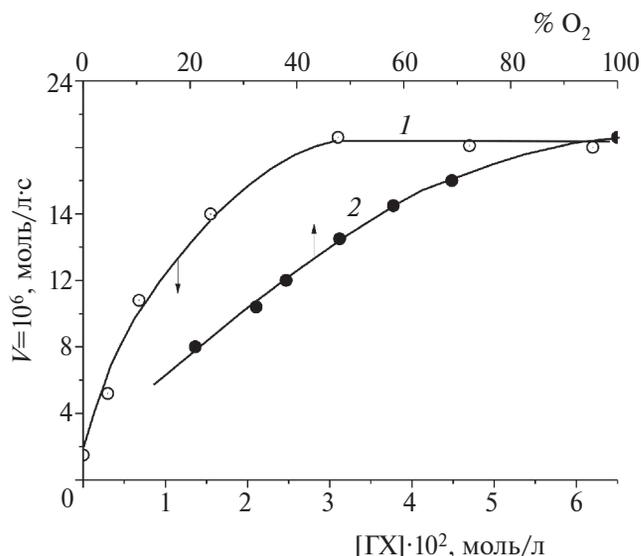


Рис. 5. Зависимости скорости окисления тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 в растворе метанола (318 К) при $[\text{ЭС}]_0 = 0.69$ и $[\text{CuCl}_2] = 5.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л: от $[\text{ГХ}]$ (1) и от содержания кислорода (об. %) в газовой смеси при $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$ моль/л (2).

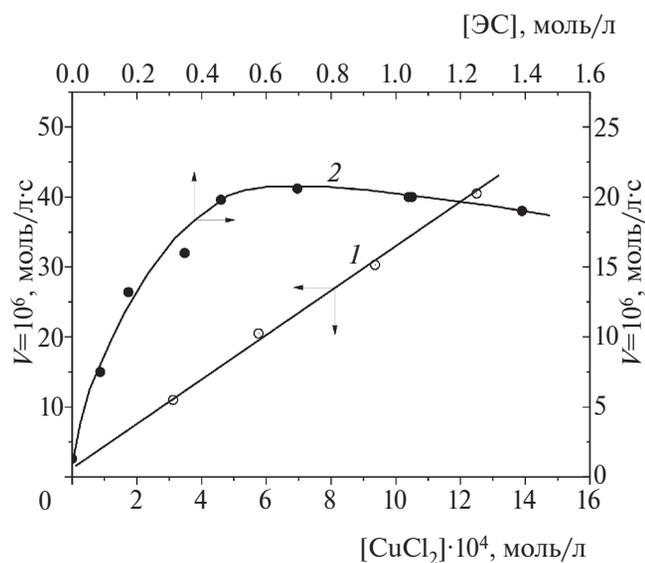
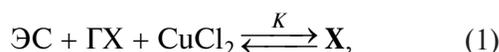


Рис. 4. Зависимости скорости окисления тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 от $[\text{CuCl}_2]$ при $[\text{ЭС}]_0 = 0.69$ и $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$ моль/л (1); от $[\text{ЭС}]$ при $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$ и $[\text{CuCl}_2] = 5.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2). Барботаж кислородом, растворитель – метанол, 318 К.

Величина энергии активации окисления, определенная по данным температурной зависимости скорости окисления (рис. 6), составляет $E = (40 \pm 4)$ кДж · моль⁻¹. Рассчитанная аррениусовская форма псевдомолекулярной эффектив-

ной константы скорости окисления: $k [\text{с}^{-1}] = 1.82 \cdot 10^5 \exp(-40/RT)$, при температуре (308–323) К.

Схема с промежуточным образованием тройного комплекса X из ЭС, ГХ и CuCl_2 соответствует полученным экспериментальным данным:



где K – константа равновесия. После несложных преобразований получаем:

$$K = [\text{X}] / [\text{ЭС}][\text{ГХ}][\text{CuCl}_2 - [\text{X}]],$$

$$[\text{X}] = K([\text{ЭС}][\text{ГХ}][\text{CuCl}_2]) / (1 + K[\text{ЭС}][\text{ГХ}]). \quad (2)$$

При $K[\text{ЭС}][\text{ГХ}] \gg 1$, т.е. при высоких концентрациях ЭС и ГХ, выражение (2) переходит в равенство $[\text{X}] = [\text{CuCl}_2]$; весь катализатор при этом связан в комплекс. Скорость реакции $V = k[\text{X}] = k[\text{CuCl}_2]^1[\text{ЭС}]^0[\text{ГХ}]^0$.

Поясним механизм реакции тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 в присутствии молекулярного кислорода. В работе [19] предложена гипотетическая схема радикальной реакции, идущей в системе эпоксид – ионол – CuCl_2 . Тройной комплекс реагентов предположительно превращается с переносом электрона от слабой связи О–Н фенола к оксирановому циклу по мостику – монохлориду двухвалентной меди:

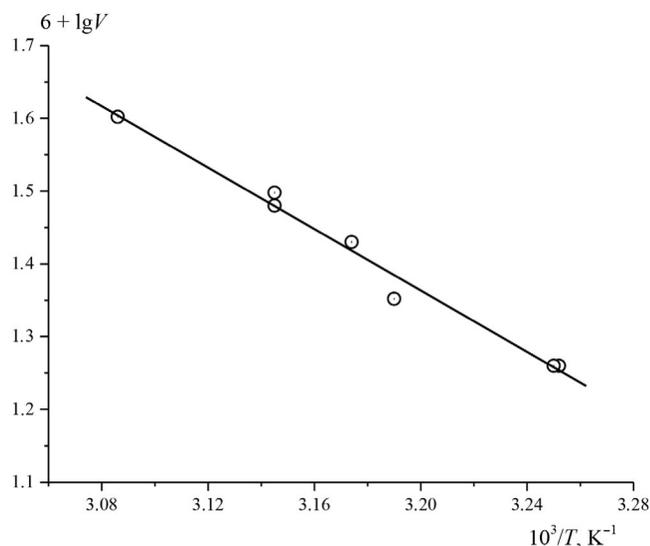
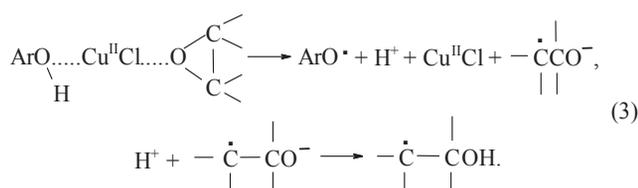


Рис. 6. К определению энергии активации окисления тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 ; арениусовская зависимость $\lg V$ от $10^3/T$; $[\text{ЭС}]_0 = 0.69$, $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$, $[\text{CuCl}_2] = 9.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель – метанол.



Данных о путях превращения ароксильного и оксиалкильного радикалов в работе [19] нет из-за отсутствия количественных данных по расходованию компонентов ТрС и накоплению продуктов их превращения. Полученные в этой работе результаты по кинетике расходованию ГХ, ЭС и на-

коплению бензохинона, продукта окисления ГХ, позволили дополнить схему превращения ЭС, внося коррективы. Во-первых, схеме (3) отвечает соотношение 1:1 израсходованных концентраций ЭС и ГХ, и маловероятно, чтобы какой-то маршрут превращения ароксильного или оксиалкильного радикалов привел к итоговому соотношению $\Delta[\text{ЭС}]/\Delta[\text{ГХ}] = 15, 13, 10, \dots$ (см. табл. 1). Оксиалкильный радикал, очевидно, присоединяет молекулу O_2 , образовавшийся 1-окси-2-пероксидный радикал $\text{RO}_2\cdot$ гибнет, рекомбинируя, или по реакциям с ГХ, или с БХ; точно выяснить это в такой сложной системе невозможно. Цепочка превращений $\text{RO}_2\cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}'$, где $\text{R}'\text{H}$ – исходный эпоксид стирола, нереальна из-за высокой устойчивости ЭС в отношении радикально-цепного окисления [20]. Таким образом, если бы окисление в соответствии со схемой (3) было единственным путем превращения ТрС, то на опыте наблюдалось бы равенство или близость скоростей поглощения кислорода, расходованию эпоксида и гидрохинона (накопления бензохинона). Однако адекватное сопоставление начальных скоростей брутто-расходования ЭС (кривая 1 рис. 3) и поглощения O_2 (кривая 1 рис. 4) дает $V_{\text{O}_2}/V_{\text{ЭС}} = 4 \cdot 10^{-5}/2.2 \cdot 10^{-4} = 0.182$, т.е. доля окисления в суммарном расходовании эпоксида составляет 18%.

Сопоставление скоростей расходования O_2 и накопления бензохинона, продукта превращения ГХ ($\Delta[\text{ГХ}]/\Delta[\text{БХ}] \approx 1$), удобно провести, сравнив константы скорости реакций первого порядка, рассчитанные по тангенсам углов наклона кри-

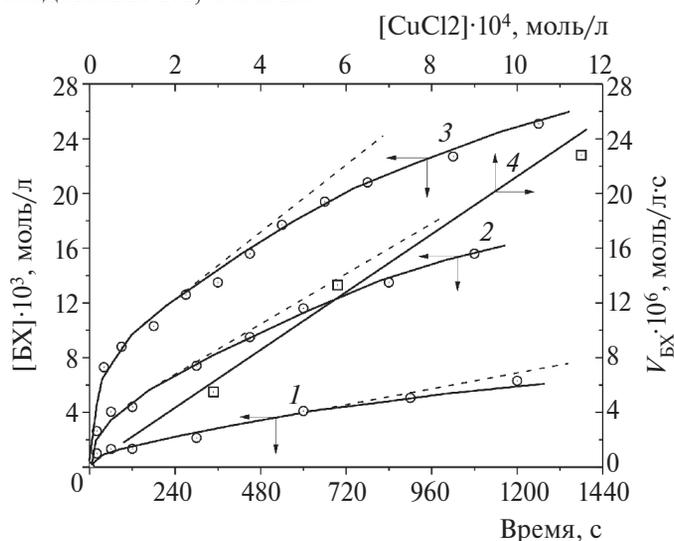
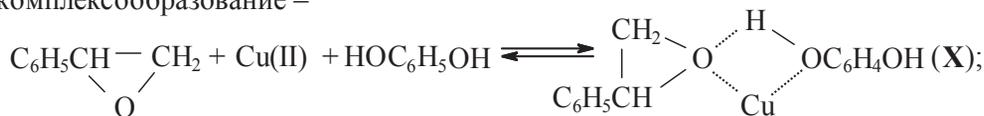


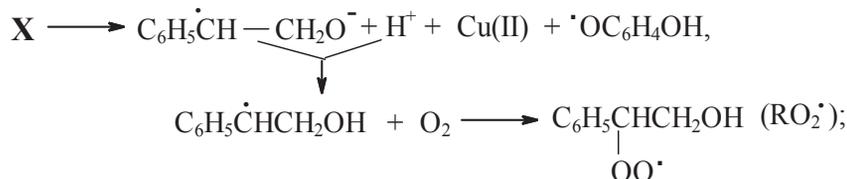
Рис. 7. Кинетические кривые 1–3 накопления бензохинона при $[\text{CuCl}_2] = (2.9 \cdot 10^{-4}, 5.8 \cdot 10^{-4}, 11.5 \cdot 10^{-4})$ моль/л соответственно; зависимость начальных скоростей накопления БХ, рассчитанных по тангенсам углов наклона штриховых кривых 1–3 от $[\text{CuCl}_2]$ (4). Барботаж кислородом, $[\text{ЭС}]_0 = 0.69$, $[\text{ГХ}]_0 = 0.031$, растворитель – метанол, 318 К.

Схема 1.

комплексообразование –



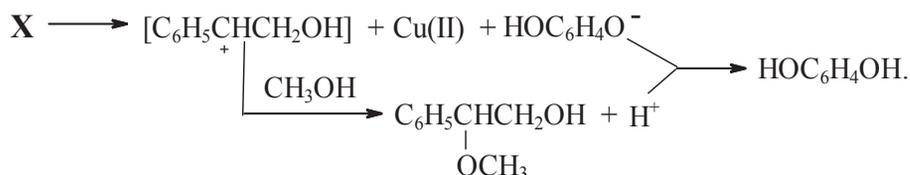
окислительный канал –



образование бензохинона –



гетеролиз эпоксида –



вых 1 (рис. 4) и 4 (рис. 7). Получение близких значений удельных скоростей расходования O_2 и накопления бензохинона: ($k_{\text{O}_2} = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, $k_{\text{БХ}} = 2.2 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$), дает основание для принятия схемы (3) в качестве основы механизма окисления тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 , притом что окисление – не главный канал расходования эпоксида. Видимо, основной канал (82%) превращения комплекса X и ЭС в его составе – гетеролитический. Можно предполагать, что связка Cu – ГХ в составе комплекса действует как кислотный катализатор из-за повышенной лабильности протона в молекуле ГХ, связанной с медным атомом. И тогда возможно протекание кислотно-каталитической реакции с атакой оксиранового цикла нуклеофилом – растворителем метанолом. Не самое убедительное, но все же подтверждение этой версии – неожиданное обнаружение в продуктах превращения ТрС небольших количеств бензальдегида (рис. 1 и 3); последний является одним из основных продуктов кислотно-каталитического окисления двойных систем ЭС – сильная кислота [21, 22].

В соответствии с вышесказанным схему превращения тройной системы ЭС – ГХ – CuCl_2 качественно, в первом приближении можно представить в Схеме 1 (см. выше).

Упрощенность этой схемы первого приближения очевидна. Отсутствие детализации связано с вынужденным игнорированием факта быстрой дезактивации катализатора в ходе реакции. С дезактивацией связано уменьшение в ходе опытов величин $\Delta[\text{ЭС}]/\Delta[\text{ГХ}]$ и ν – числа каталитических циклов (табл. 1). По поводу дезактивации возможен ряд вопросов, в частности: каков механизм дезактивации? Как в ее ходе изменяются свойства катализатора и его способность регулировать состав оксидата? Ответов на эти вопросы, с учетом сложности системы, нет.

Дадим два пояснения к схеме: 1) возможно, поглощение кислорода происходит непосредственно по реакции комплекса X с кислородом, нельзя исключать и предшествующее окислению вхождение молекулы O_2 в состав комплекса – кривая зависимости V_{O_2} от содержания O_2 в газе-окислителе (рис. 5) имеет сложный вид, однозначно трактовать его нельзя; 2) надежно установлено, что кислотно-каталитический алкоголиз эпоксидов есть бимолекулярная реакция нуклеофильного замещения; наша запись в схеме с промежуточным образованием карбокатиона просто есть способ подчеркнуть гетеролитический характер главного канала расходования эпоксида в тройной системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в совместном растворе ЭС, ГХ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в метаноле образуется тройной комплекс реагентов – тройная синергистическая система, поглощающая молекулярный кислород. На основании данных по кинетике превращения и окисления предложен вариант схемы механизма превращения тройной системы.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № АААА–А19–119071890015–6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schneider Ch.* // *Synthesis*. 2006. № 23. P. 3919; <https://doi.org/10.1055/s-2006-950348>
2. *Sabitha G., Satheesh Babu R., Rajkumar M., Srinivas Reddy Ch., Yadav J.S.* // *Tetrahedron Lett*. 2001. V. 42. № 23. P. 3955; [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00622-0)
3. *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>
4. *Zhang Y., Wang M., Li P., Wang L.* // *Org. Lett*. 2012. V. 14. № 9. P. 2206; <https://doi.org/10.1021/o1300391t>
5. *Денисов Д.А., Новиков Р.А., Томилов Ю.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 8. С. 1568.
6. *Parker R.E., Isaacs N.S.* // *Chem. Rev.* 1959. V. 53. № 4. P. 737; <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
7. *Ross A.M., Pohl T.M., Piazza K. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 6. P. 1658; <https://doi.org/10.1021/ja00370a035>
8. *Lundin A., Panas I., Ahlberg E.* // *J. Phys. Chem. A*. 2007. V. 111. № 37. P. 9087; <https://doi.org/10.1021/jp073285b>
9. *Wennberg P.O., VanderVelde D.G., Eddingsaas N.C.* // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. № 31. P. 8106; <https://doi.org/10.1021/jp103907c>
10. *Huan Z., Yung Ch., Ma Z., Gainer E.R., Li D.* // *Ibid.* 2014. V. 118. № 9. P. 1557; <https://doi.org/10.1021/jp501310z>
11. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 1. С. 107.
12. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 10. С. 21; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16100095>
13. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 474; <https://doi.org/10.7868/S0028242117040116>
14. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2018. Т. 37. № 12. С. 28; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120075>
15. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 10. С. 1869.
16. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 7. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070086>
17. *Меньшов В.А., Кънчева В.Д., Яблонская О.И., Трофимов А.В.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 2. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21020114>
18. *Русина И.Ф., Веприцев Т.Л., Васильев Р.Ф.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 2. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020108>
19. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 11. С. 9; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21110078>
20. *Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М.* // *Нефтехимия*. 2009. Т. 49. № 3. С. 263.
21. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Нефтехимия*. 1999. Т. 39. № 2. С. 107.
22. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // *Хим. физика*. 2023. Т. 42. № 12. С. 12; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120129>

OXIDATION OF THE STYRENE EPOXIDE – HYDROQUINONE – COPPER(II) CHLORIDE TERNARY SYSTEM IN A METHANOL SOLUTION

L.V. Petrov^{1*}, V.M. Solyanikov¹

¹*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka*

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

The consumption of styrene epoxide (SE) and hydroquinone (HQ) in a ternary TrS system (SE – HQ – Cu(II)) in an oxygen atmosphere in a methanol solution was studied. Oxygen uptake by the triple system SE – HQ – CuCl₂ was studied manometrically. Expression of velocity in terms of reagent concentrations $V = k [\text{Cu(II)}]^1 [\text{HQ}]^0 [\text{SE}]^0$, the effective oxidation rate constant $k = 1.82 \times 10^5 \exp(-40 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$, (308–323) K. The mechanism of oxidation of TrS is discussed.

Keywords: Oxidation, molecular oxygen, catalysis, styrene epoxide, hydroquinone, copper chloride, methanol.

REFERENCES

1. Ch. Schneider, *Synthesis* **23**, 3919 (2006).
<https://doi.org/10.1055/s-2006-950348>
2. G. Sabitha, R. Satheesh Babu, M. Rajkumar, Ch. Srinivas Reddy, J.S. Yadav, *Tetrahedron Lett.* **42**, 3955 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00622-0)
3. Y.-X. Zhou, Y.-Z. Chen, Y. Hu, G. Huang, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *Chem. Eur. J.* **20**, 1 (2014).
<https://doi.org/10.1002/chem.201404104>
4. Y. Zhang, M. Wang, P. Li, L. Wang, *Org. Lett.* **14**, 2206 (2012). <https://doi.org/10.1021/ol1300391t>
5. D.A. Denisov, R.A. Novikov, Y.V. Tomilov, *Russ. Chem. Bull.* **70**, 1568 (2021).
<https://doi.org/10.1007/S11172-021-3253-9>
6. R.E. Parker, N.S. Isaacs, *Chem. Rev.* **53**, 737 (1959).
<https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
7. A.M. Ross, T.M. Pohl, K. Piazza, M. Thomas, B. Fox, D.L. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1658 (1982).
<https://doi.org/10.1021/ja00370a035>
8. A. Lundin, I. Panas, E. Ahlberg, *J. Phys. Chem. A* **111**, 9087 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp073285b>
9. P.O. Wennberg, D.G. VanderVelde, N.C. Eddingsaas, *J. Phys. Chem. A* **114**, 8106 (2010).
<https://doi.org/10.1021/jp103907c>
10. Z. Huan, Ch. Yung, Z. Ma, E.R. Gainer, D. Li, *J. Phys. Chem. A* **118**, 1557 (2014).
<https://doi.org/10.1021/jp501310z>
11. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. Chem. Bull.* **64**, 107 (2015).
12. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **10**, 764 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1990793116050225>
13. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Pet. Chem.* **57**, 734 (2017).
<https://doi.org/10.1134/S0965544117080114>
14. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **12**, 1003 (2018).
<https://doi.org/10.1134/S1990793118060179>
15. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. Chem. Bull.* **69**, 1869 (2020).
<https://doi.org/10.1007/S11172-020-2972-7>
16. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 599 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121040084>
17. V.A. Menshov, V.D. Kancheva, O.L. Yablonskaya, A.V. Trofimov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 108 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010231>
18. I.F. Rusina, T.L. Veprintsev, R.F. Vasil'ev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 50 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010274>
19. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 960 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121060075>
20. L.V. Petrov, B. L. Psikha, V.M. Solyanikov, *Pet. Chem.* **49**, 263 (2009).
21. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Pet. Chem.* **39**, 107 (1999).
22. L.V. Petrov, V.M. Solyanikov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1259 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060234>