

ТОРМОЖЕНИЕ ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА(II) РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ЭПОКСИД–CuCl₂– α -НАФТОЛ

© 2022 г. Л. В. Петров^{1,*}, В. М. Соляников¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 9 июня 2021 г.

После доработки 9 декабря 2021 г.

Принята к публикации 10 декабря 2021 г.

Введение хлорида Со(II) в тройную систему эпоксид стирола–CuCl₂– α -нафтол тормозит расходование эпоксида и α -нафтола и поглощение кислорода системой в растворе метанола (305–330 К). Аналогично замедляется поглощение кислорода и введением СоCl₂ в тройную систему эпоксид циклогексена–CuCl₂– α -нафтол. При замене в тройных системах ароматического спирта α -нафтола на ионол, введение хлорида кобальта(II) не тормозит окисления.

Ключевые слова: окисление, катализ, ингибирование, молекулярный кислород, эпоксиды, α -нафтол, медь хлорная, хлорид кобальта(II), метанол

DOI: 10.31857/S0028242122010087

Три десятилетия назад общепринятым было мнение, что катализированные реакции эпоксидов являются по природе гетеролитическими [1–4], что радикальные механизмы превращения этих соединений с участием непосредственно оксирановых циклов проявляются в условиях жесткого воздействия: при пиролизе, при иницировании пероксидами, в ходе действия излучений высокой энергии [5]. Начало нашего века отмечено активным изучением тройных систем (ТрС) эпоксид–металл–амин, где металл – соли и комплексы церия, кобальта, меди, железа, хрома, висмута. Основной тренд этих работ – поиск условий синтеза практически ценных химикатов, в частности, исходных реагентов для получения медпрепаратов [6–8]. Гораздо реже в этот период появляются статьи, уточняющие механизм раскрытия оксиранового цикла О- и N-нуклеофилами [9]. В 90-ые гг. 20 в. было найдено, что классическая реакция кислотно-каталитического расщепления оксиранового цикла оксида стирола сопровождается поглощением кислорода с образованием продуктов окисления, бензальдегида и пероксида водорода [10]. Обычно окисление органических веществ протекает с участием свобод-

ных пероксидных радикалов. Кислотный катализ окисления фенилоксирана, как было установлено, идет через промежуточное образование карбена фенилметилена [11]. В развитие представлений о конкуренции радикальных и нерадикальных механизмов каталитических реакций эпоксидов было показано, что низкотемпературное (313–333 К) катализированное хлоридом меди(II) превращение эпоксидов в присутствии ароматических спиртов (фенолов, α -нафтола) идет с поглощением кислорода и предположительно связано с появлением свободных радикалов [12, 13]. Очевидна некая эксцентричность природы этой химической реакции, в которой ингибиторы радикально-цепного окисления – ароматические спирты ускоряют окисление в тройных системах (ТрС) эпоксид–Cu(II)–ароматический спирт. Аналогичный по сути пример описан в публикуемой ниже статье: хлорид двухвалентного кобальта тормозит окисление упомянутых тройных систем. Эффект этот новый и неожиданный, ранее в литературе никем не описанный и не упомянутый, хотя механизм катализа солями кобальта многосторонне и тщательно изучался в прошлом [14].

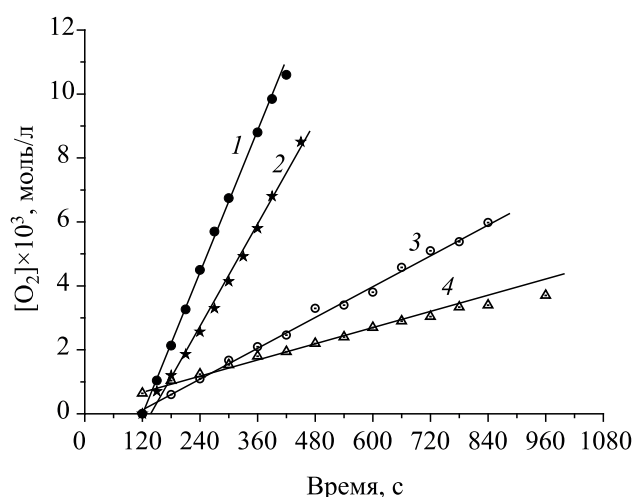


Рис. 1. Кинетические кривые окисления двух тройных систем эпоксид–хлорид меди(II)– α -нафтол в отсутствие (1, 2) и в присутствии (3, 4) 0.005 моль/л хлорида кобальта(II) при концентрациях компонентов тройных систем: (1, 3) – [ЦЭ] = 0.4, [CuCl₂·2H₂O] = 0.005, [α -НФ] = 0.018 моль/л; (2, 4) – [ЭС] = 0.35, [CuCl₂·2H₂O] = 0.0034, [α -НФ] = 0.036 моль/л. Метанол, 323 К.

Изложенная ниже работа посвящена изучению эффекта торможения окисления двух тройных систем эпоксид–хлорид меди(II)– α -нафтол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллогидраты CoCl₂·6H₂O и CuCl₂·2H₂O (далее в статье CoCl₂ и CuCl₂) квалификации «ч.» и растворитель метанол марки «х.ч.» использовали в работе без какой-либо предварительной обработки. Эпоксид стирола (ЭС) дважды ректифицировали в вакууме для очистки. Ароматические спирты α -нафтол (α НФ) и ионол (ИОЛ) с этой же целью перекристаллизовывали по стандартным методикам: α НФ – из подкисленного водного раствора, ИОЛ – из этилового спирта. Эпоксид циклогексена (ЦЭ), реактив «Aldrich», содержащий 98% основного продукта, использовали без предварительной обработки.

В работе была применена стандартная методика эксперимента по измерению скоростей поглощения кислорода на манометрической установке постоянного давления. Скорости окисления (V) рассчитаны как тангенсы наклона кинетических кривых. За расходом ЭС и α НФ следили, проводя опыты

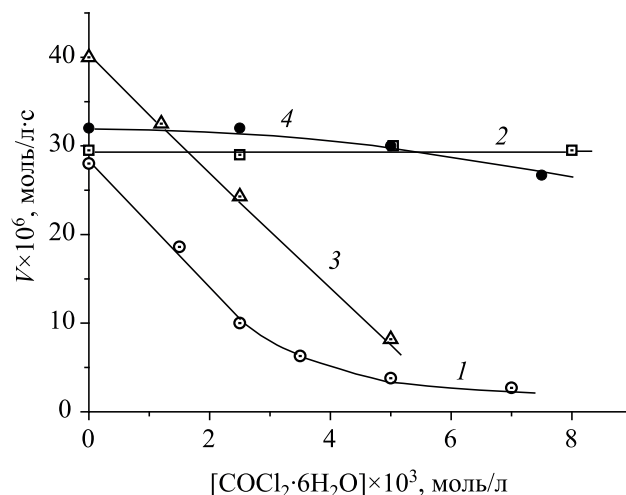


Рис. 2. Зависимости (1–4) скорости окисления систем эпоксид–хлорид меди(II)–ароматический спирт от концентрации введенного хлорида кобальта(II) при концентрациях: 1 – [ЭС] = 0.35, [CuCl₂] = 0.0034, [α -НФ] = 0.036 моль/л; 2 – [ЭС] = 0.44, [CuCl₂] = 0.005, [ИОЛ] = 0.017 моль/л; 3 – [ЦЭ] = 0.39, [CuCl₂] = 0.005, [α -НФ] = 0.018 моль/л; 4 – [ЦЭ] = 0.30, [CuCl₂] = 0.0025, [ИОЛ] = 0.02 моль/л. Метанол, 323 К.

в барботажной ячейке и анализируя пробы на жидкостном хроматографе «ГПЦ» с УФ-детектором ($\lambda = 313$ нм); колонка с наполнителем – обращенной фазой «Separon SGX C18», элюент метанол : вода (65 : 35) об. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новизна работы состоит в обнаружении способности CoCl₂ тормозить окисление двух тройных систем эпоксид–CuCl₂– α НФ. На рис. 1 приведены две пары кинетических кривых, фиксирующих это наблюдение: две тройные системы, с ЭС и с ЦЭ, при введении CoCl₂ окисляются медленнее. Эффект торможения в опытах с ТрС (ЭС–CuCl₂– α НФ) выражен на рис. 1 отчетливей, чем с ТрС (ЦЭ–CuCl₂– α НФ): $V_2/V_4 \approx 7$, $V_1/V_3 \approx 2.5$.

Из данных рис. 2, впрочем, ясно, что активность CoCl₂ в торможении окисления тройных систем с ЭС и ЦЭ близка: тангенсы углов наклона $\Delta V/\Delta[\text{Co}]$ линейных участков кривых 1 и 3 равны, т.е. равным приращениям $\Delta[\text{Co}]$ отвечают одинаковые уменьшения скорости окисления ΔV в двух ТрС с разными эпоксидами, компонентами тройных систем. Замена ароматического спирта α -нафтола на

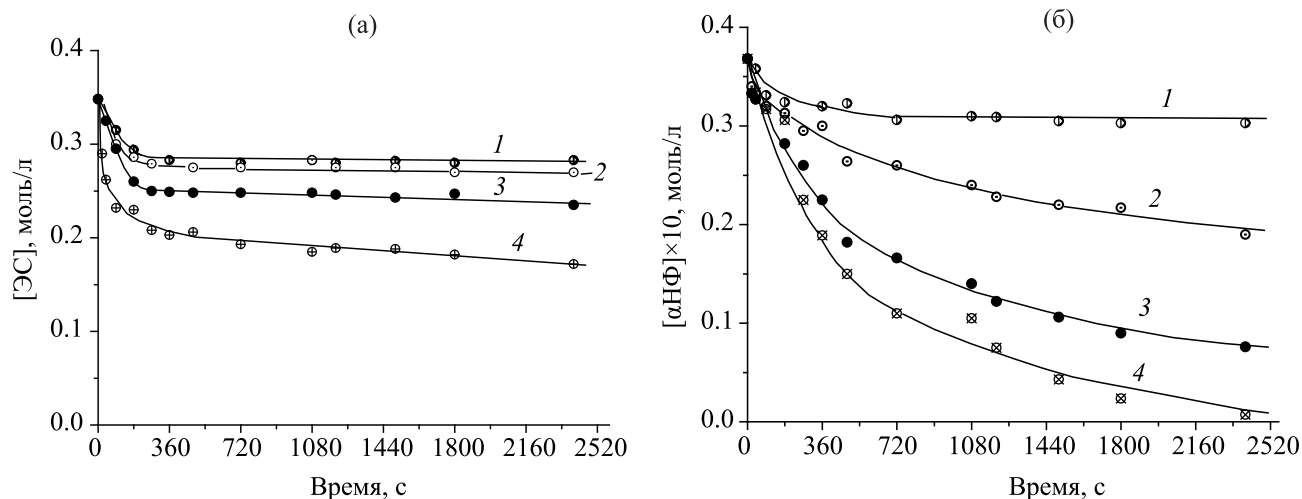


Рис. 3. Кинетические кривые расходования в атмосфере кислорода эпоксида стирола (а) и α -нафтола (б) в тройной системе (ЭС–хлорид меди(II)– α НФ) в зависимости от $[\text{CoCl}_2]$, моль/л: 1 – 0.005; 2 – 0.003; 3 – 0.0015; 4 – 0. Концентрации компонентов тройной системы, моль/л: 0.35 ЭС, 0.0034 CuCl_2 , 0.036 α НФ. Метанол, 323 К.

ионол в тройной системе отчетливо отразилась на способности CoCl_2 влиять на скорость окисления: скорость его для ТрС (ЭС– CuCl_2 –ИОЛ) не меняется при введении CoCl_2 (рис. 2, кривая 2); чуть заметно замедление окисления при увеличении $[\text{CoCl}_2]$ в ТрС (ЦЭ– CuCl_2 –ИОЛ) (рис. 2, кривая 4).

Из данных рис. 3а, б явствует, что введение CoCl_2 в ТрС (ЭС– CuCl_2 – α НФ) не только замедляет окисление системы, но и сложным образом тормозит расходование эпоксида и α -нафтола. Действие соли кобальта отчетливее проявляется на кинетике расходования ароматического спирта: в тройной системе без CoCl_2 α -нафтол полностью расходует за ~ 40 мин (рис. 3б, кривая 4), в присутствии 5×10^{-3} моль/л CoCl_2 расходование α НФ после 10 мин опыта практически прекращается. Рисунки 3а, б демонстрируют четкую корреляцию: чем больше $[\text{CoCl}_2]$ в растворе, тем медленнее расходование α -нафтола, тем меньше итоговое количество израсходованного в ходе опыта эпоксида стирола.

Какова природа торможения (рис. 2, кривые 1, 3) и отсутствия его (рис. 2, кривые 2, 4)? Проще всего попытаться объяснить влияние CoCl_2 его ассоциацией (комплексобразованием) с каким-либо компонентом системы и снижением при этом эффективной концентрации этого компонента в растворе. Предположения об ассоциации такого рода

Со–ЭС (Со–ЦЭ) или Со– α НФ (рис. 2, кривые 1, 3) в этом плане отпадают. В самом деле, введение 5×10^{-3} моль/л CoCl_2 снижает скорость в ~ 7 раз (рис. 2, кривая 1). Исходные $[\text{ЭС}]$ и $[\alpha\text{НФ}]$ при этом равны соответственно 0.35 и 0.036 моль/л. Даже при полном связывании CoCl_2 в предположительно неактивные в окислении ассоциаты ЭС–Со и (или) $\alpha\text{НФ}$ –Со скорость окисления не может снизиться больше, чем на $\sim 15\%$ из-за возможной дезактивации части растворенного $\alpha\text{НФ}$; эффектом дезактивации такого рода эпоксида пренебрегаем из-за $[\text{ЭС}] \gg [\alpha\text{НФ}] \gg [\text{CoCl}_2]$. Более перспективна, видимо, попытка объяснения торможения окисления кобальтом тем, что в его присутствии изменяется активность медного катализатора. Концентрации медной и кобальтовой солей в окисляющейся системе сопоставимы, и если возможно взаимовлияние или просто взаимодействие солей меди и кобальта в растворе метанола, то возможно и изменение каталитической активности меди, в нашем случае оно проявляется как уменьшение ее (рис. 2). Закономерен вопрос: связано ли такое дезактивирующее медный катализатор взаимодействие с контактом двух солей или процесс сложнее и число участников больше двух? Сравнение результатов опытов с системами, включающими α -нафтол и ионол, можно трактовать как доказательство влияния строения ароматического спирта на активность медного катализатора, т.е. на участие ароматиче-

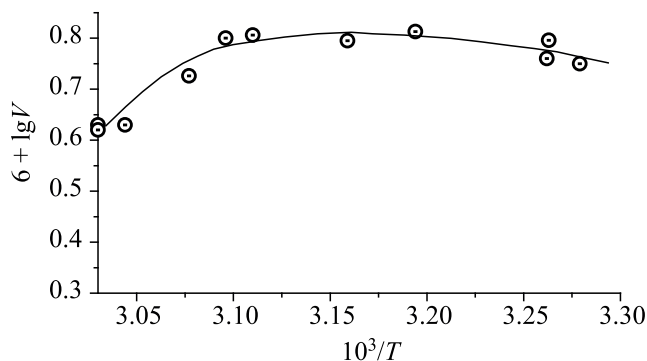


Рис. 4. Температурная зависимость в Аррениусовских координатах скорости окисления тройной системы (ЭС–CuCl₂–α-НФ) в присутствии CoCl₂. Концентрации соответственно: [ЭС] = 0.35, [CuCl₂·2H₂O] = 0.0034, [α-НФ] = 0.036, [CoCl₂·6H₂O] = 0.0035 моль/л. Метанол.

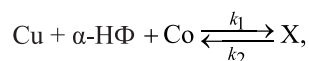
ских спиртов во взаимодействии солей меди и кобальта в ходе реакции. В частности, можно предположить, что α-нафтол участвует во взаимодействии двух солей, снижая активность CuCl₂, а ионол не влияет (или слабо влияет, см. кривую 4, рис. 2) на скорость окисления вследствие неучастия во взаимодействии двух хлоридов.

Возможность образования комплекса Cu···αНФ···Со с понижением каталитической активности медного катализатора и невозможность комплексообразования Cu–ИОЛ–Со из-за стерических затруднений, связанных с наличием в молекуле ионола двух *орто-трет*-бутильных заместителей – такова пробная версия объяснения природы торможения хлоридом кобальта окисления тройных систем эпоксид–CuCl₂–α-нафтол и отсутствия торможения при введении CoCl₂ в ТрС (эпоксид–CuCl₂–ионол). Изучение температурной зависимости скорости окисления заторможенной хлоридом кобальта реакции окисления, попытка измерения энергии активации окисления квартета CoCl₂–ЭС–CuCl₂–α-нафтол не подтвердила этой версии. На рис. 4 представлена непривычная по форме кривая температурной зависимости скорости окисления квартета в координатах Аррениуса, температурный диапазон измерений 305–330 К.

Необычность кривой рис. 4 очевидна: в интервале величин (10³/T)×(3.1–3.3) скорость реакции практически не изменяется. Дальнейшему увеличению температуры, (интервал 10³/T×(3.1–3.03)), отвечает падение скорости окисления в ~1.6 раза.

Тут не простое указание на сложность механизма окисления, но и явная нестыковка экспериментальных данных с изложенной выше гипотезой механизма торможения окисления солью кобальта.

Обратимся к простой схеме комплексообразования, при котором, предположительно, уменьшается активность в окислении медного катализатора:



$$k_1/k_2 = [\text{X}]/([\text{Cu}][\alpha\text{Нф}][\text{Со}]) =$$

$$K_p = \{A_1 \exp(-E_1/RT)\}/\{A_2 \exp(-E_2/RT)\} = A_p \exp(Q/RT).$$

В схеме [Cu], [Co] и [α-НФ] суть символы равновесных свободных концентраций, X – обозначение комплекса, включающего неактивную в окислении медь, E₁ и E₂ – энергии активации прямой и обратной реакции комплексообразования. Активная концентрация [Cu] = [X]exp(-Q/RT)/(A_p[αНф][Co]). После подстановки значения [Cu] в выражение для скорости окисления тройной системы V = k[Cu][αНф][ЭС] имеем: V = {Aexp(-E/RT)·[αНф][ЭС]}[X]exp(-Q/RT)/(A_p[αНф][Co]) ≈ const [X] exp{-(E+Q)/RT}/[Co], где E = 44 кДж/моль [9]. Приблизительность, нестрогость этого вывода очевидна, но бесспорен результат его: энергия активации заторможенной кобальтом реакции окисления, даже если тепловой эффект Q образования комплекса X мал, не может быть меньше 44 кДж/моль, величины энергии активации окисления тройной системы без кобальта. Тут уместно пояснение: если предлагаемый комплекс X в окислении неактивен, а окисление в присутствии CoCl₂ катализирует лишь свободная медная соль, то измерение величины энергии активации окисления квартета CoCl₂–ЭС–CuCl₂–αНФ неизбежно должно дать величину E, несколько превышающую 44 кДж/моль из-за частичной диссоциации X с ростом температуры и увеличения при этом концентрации свободного хлорида меди, катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально обнаруженная нулевая величина энергии активации окисления тройной системы в присутствии хлорида кобальта, отрицательное значение ее в области повышенных температур (рис. 4) есть следствие иных

сложностей окисления, чем предложенное выше обратимое комплексообразование с участием двух хлоридов и ароматического спирта. Не исключено, что конструктивная версия объяснения тормозящего эффекта хлорида кобальта связана с предположением об изменении в присутствии кобальтового катализатора характера и состава продуктов окисления. Возможно, в частности, образование при этом медьорганического производного, инертного в окислении, т.е. дезактивация, отравление медного катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации ААА-А-А19-119071890015-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петров Лев Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9598-3748>

Соляников Вячеслав Маркович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8118-9367>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parker R.E., Isaacs N.S.* Mechanisms of Epoxide Reactions // *Chem. Revs.* 1959. V. 59. № 4. P. 737–799.
2. *Berti G., Bottari F., Ferrarini P.L., Macchia B.* Stereochemistry of the Addition of Acids to Stilbene and Styrene Oxides // *J. Org. Chem.* 1965. V. 30. № 12. P. 4091–4096. <https://doi.org/10.1021/jo0123a26>
3. *Blumenstein J.J., Ukachukwu V.C., Mohan R.S., Whalen D.L.* Para-Substituents on the Mechanisms of Solvolysis of Styrene Oxides // *J. Org. Chem.* 1993. V. 58. № 4. P. 924–932. <https://doi.org/10.1021/jo00056a027>
4. *Biggs J., Chapman N.B., Finch A.F., Wray V.* Mechanism of Acid-catalyzed Alcoholysis of Epoxides. Part I. Reactions of Substituted (1,2-Epoxyethyl)benzenes // *J. Chem. Soc. (B)*. 1971. V. 1. P. 55–63. <https://doi.org/10.1039/J29710000055>
5. *Мелешевич А.П.* Реакции эпоксидных соединений, идущие по радикальному механизму // *Успехи химии.* 1970. Т. XXXIX. № 3. С. 444–470 [*Meleshevish A.P.* Reaction of Epoxy-compounds by a Radical Mechanism // *Russ. Chem. Rev.* 1970. V. 39. № 3. P. 213–226].
6. *Reddy L.R., Reddy M.A., Bhanumathi N., Rao K.R.* Cerium chloride-catalysed cleavage of epoxides with aromatic amines // *Synthesis.* 2001. № 6. P. 831–832. <https://doi.org/10.1055/s-2001-13414>
7. *Ollevier Th., Lavie-Compin G.* Bismuth triflate-catalyzed mild and efficient epoxide opening by aromatic amines under aqueous conditions // *Tetrahedron Lett.* 2004. V. 45. P. 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.10.129>
8. *Zhang Y., Wang M., Li P., Wang L.* Iron-promoted tandem reaction of anilines with styrene oxides via C–C cleavage for the synthesis of quinolines // *Org. Lett.* 2012. V. 14. № 9. P. 2206–2209. <https://doi.org/10.1021/ol300391t>
9. *Крылов А.В., Мохаммед А.Х., Егорова В.В., Борисова Е.Я., Борисова Н.Ю., Флид В.Р.* Влияние растворителя на региоселективность раскрытия эпоксидного кольца окиси стирола O- и N-нуклеофилами в нейтральных и основных средах // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 6. С. 1119–1123 [*Krylov A.V., Mokhammad A.K., Yegorova V.V., Borisova E.Ya., Borisova Y.Yu., Flid V.R.* Effect on Regioselectivity of epoxide ring opening in styrene by O- and N-nucleophiles in neutral and basic media // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. № 6. P. 1128–1132. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0153-z>].
10. *Петров Л.В., Соляников В.М.* Кислотно-каталитическое превращение эпоксида стирола, сопровождаемое окислительным разрывом связи C–C // *Нефтехимия.* 1999. Т. 39. № 2. С. 107–112 [*Petrov L.V., Solyanikov V.M.* Acid-catalyzed transformation of styrene epoxide accompanied by oxidative C–C bond rupture // *Petrol. Chemistry.* 1999. V. 39. № 2. P. 89–94].
11. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В.* Фенилметиллен как промежуточная частица кислотно-катализируемого окисления эпоксида стирола // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 10. С. 2452–2457. [*Spirin M.G., Brichkin S.B., Petrov L.V.* Phenylmethylene as intermediate in acid-catalyzed oxidation of styrene epoxide // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2016. V. 65. No. 10. P. 2452–2457. <https://doi.org/10.1007/S11172-016-1605-7>].
12. *Петров Л.В., Соляников В.М.* Каталитическое поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола–гидрохинон–хлорид меди(II) в водном *трет-*

- бутаноле // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 19–22. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010112> [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Catalytic oxygen absorption with the styrene epoxide–hydroquinone–copper(II) chloride ternary system in aqueous *tert*-butanol // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 1. P. 29–32. <https://doi.org/10.1134/S199079312001011X>].
13. Петров Л.В., Соляников В.М. Поглощение кислорода тройной системой оксид стирола–хлорид меди(II)– α -нафтол в спиртовых растворах // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1869–1872. <https://doi.org/10.1007/S11172-020-2972-7> [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Oxygen absorption by the ternary system styrene oxide–copper(II) chloride– α -naphthol in alcohol media // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2020. V. 69. № 10. P. 1869–1872].
14. Березин И.В., Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Окисление циклогексана. М.: Изд. МГУ, 1962. 302 с.