

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 542.3.08; 542.943; 544.433.3; 544.476

ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ  
ЭПОКСИД ЦИКЛОГЕКСЕНА – ХЛОРИД МЕДИ(II) – ИОНОЛ

© 2021 г. Л. В. Петров<sup>1\*</sup>, В. М. Соляников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 04.02.2021;  
после доработки 19.02.2021;  
принята в печать 22.02.2021

Впервые изучено окисление тройной системы эпоксид – хлорид Cu(II) – ароматический спирт, содержащей эпоксидное производное алициклического ряда. Концентрационная зависимость скорости поглощения кислорода тройной системой ЦЭ – CuCl<sub>2</sub> – ИОЛ, где ЦЭ – эпоксид циклогексена, ИОЛ – ионол, выражается как  $V = k [\text{ЦЭ}]^0 [\text{CuCl}_2]^{0.6} [\text{ИОЛ}]^{0.7}$  при  $[\text{ЦЭ}] \gg [\text{ИОЛ}] > [\text{CuCl}_2]$  в растворе метанола. Аррениусовская зависимость эффективной константы скорости окисления в интервале температур 313–328 К имеет вид  $k = 8.0 \cdot 10^6 \exp(-54.0/RT)$ . Предложен механизм реакции, в основе которого лежит катализированный хлоридом меди перенос электрона от ОН-связи замещенного фенола на С–О-связь эпоксида с образованием оксикалькильного радикала. Выход свободных радикалов, оцененный по величине отношения скорости поглощения кислорода к скорости расхода эпоксида, составляет около 50%.

**Ключевые слова:** окисление, молекулярный кислород, эпоксид циклогексена, ионол, катализ, медь хлорная, свободные радикалы.

DOI: 10.31857/S0207401X21110078

## ВВЕДЕНИЕ

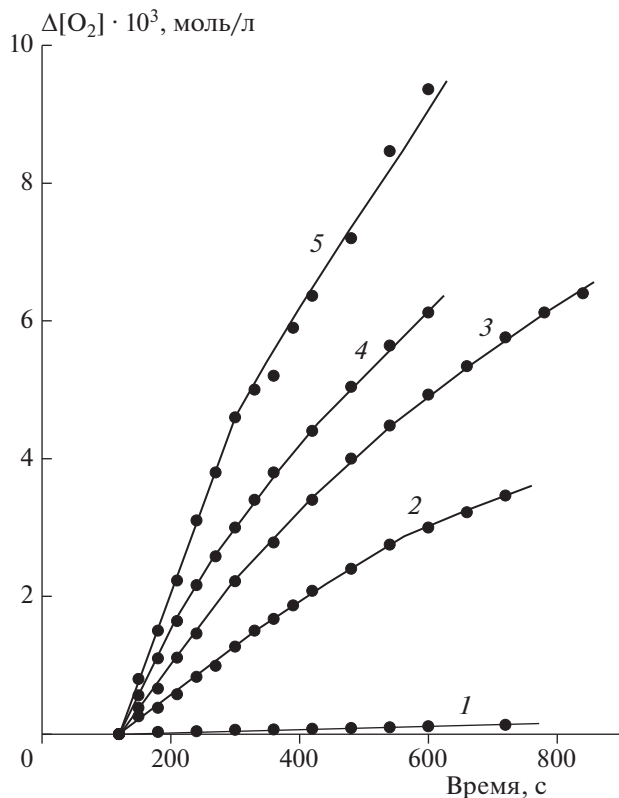
Катализированные кислотами превращения эпоксидов в подавляющем большинстве являются реакциями гетеролитическими [1]. Недавно показано, что расходование эпоксида стирола (ЭС) под действием сильных кислот в спиртовом растворе происходит двумя путями. Основной маршрут – гетеролитический [2]. Параллельно ему идет реакция с разрывом связей ЭС С–С и С–О с появлением фрагмента эпоксида, содержащего ненасыщенный атом углерода со свободной парой электронов. Эти активные промежуточные частицы: карбены, фенилметилены, способны реагировать с кислородом [3] и с гидропероксидами [4]. Поглощение O<sub>2</sub> тройными медьсодержащими системами, включающими ЭС, по-видимому, связано с образованием в качестве промежуточных частиц свободных радикалов. Парадоксальным выглядит то обстоятельство, что необходимыми компонентами этих легкоокисляющихся систем являются ароматические спирты: гидрохинон [5], α-нафтол [6], 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол) [7], известные акцепторы свободных радикалов и широко используемые ингибиторы радикального окисления углеводородов кислородом. Существенный элемент новизны в постановке данной работы состоит в том, что во всех предыдущих исследованиях по изучению ра-

дикальной составляющей процессов катализированного превращения использовали эпоксид стирола в качестве неперменного компонента двойных (с кислотой) и тройных (с металлом) систем. В работе изучали окисление тройной системы (ТрС) эпоксид циклогексена – хлорид меди(II) – ионол (ЦЭ–Cu(II)–ИОЛ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метанол и ионол, использованные в работе, предварительно очищали: метанол ректифицировали, ионол перекристаллизовывали из этанола. Дигидрат хлорида меди(II) марки “Ч” и эпоксид циклогексена производства компании Sigma-Aldrich (USA) с содержанием основного продукта 98% использовали без какой-либо предварительной подготовки.

Опыты по окислению тройной системы ЦЭ–CuCl<sub>2</sub>–ИОЛ проводили в кварцевых реакторах на манометрической установке при постоянном давлении кислорода. Время опыта отсчитывали с момента погружения реактора в термостатируемую жидкость. Опытным путем проверяли независимость скоростей окисления от частоты встряхивания реактора, т.е. от интенсивности перемешивания рабочего раствора.



**Рис. 1.** Кинетические кривые поглощения кислорода растворами тройной системы ЦЭ—CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ в метаноле при 323 К, [ЦЭ] = 0.29 моль/л, [CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O] = 2.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л и следующих концентрациях ИОЛ: 1 — 0, 2 — 3.3 · 10<sup>-3</sup>, 3 — 6.9 · 10<sup>-3</sup>, 4 — 9.9 · 10<sup>-3</sup>, 5 — 0.0205 моль/л.

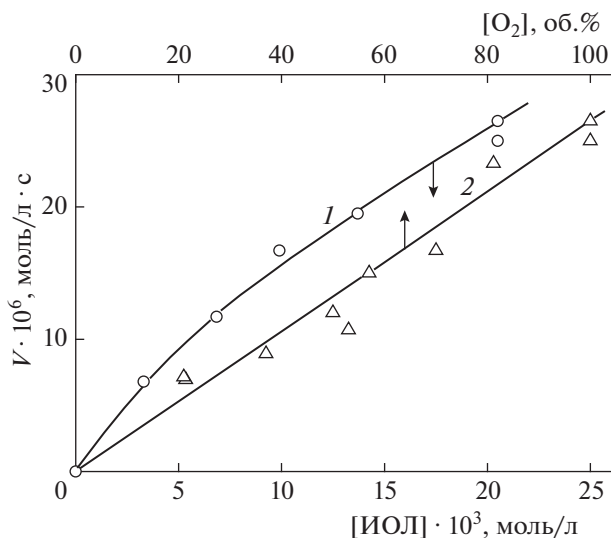
Скорости расходования ЦЭ и ИОЛ находили по данным опытов в стеклянной барботажной ячейке. Отобранные в ходе опытов пробы анализировали на содержание ЦЭ и ИОЛ методом газожидкостной хроматографии. Анализ проводили с использованием стальной колонки (1200 × 3 мм), заполненной носителем Chromaton N-AW, с 15% неподвижной фазы Carbowax-6000. Температура колонки при анализе ЦЭ — 85°C, анализ ИОЛ проводили при 156°C, температура испарителя в обоих случаях составляла 170°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

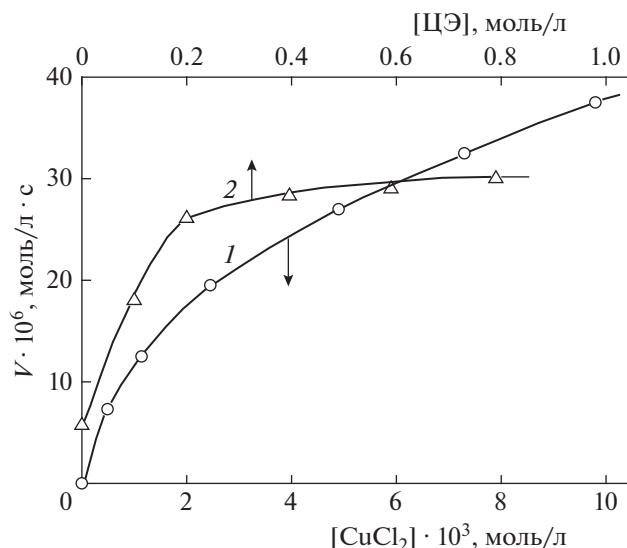
Примеры кинетических кривых окисления приведены на рис. 1: поглощение кислорода начинается на 3-й минуте, в течение 2 мин реакционная смесь прогревается до температуры опыта. Скорости окисления определяли как тангенсы углов наклона начальных участков кинетических кривых поглощения кислорода. Как следует из данных серии опытов, проведенных с различными концентрациями ионола (кривые 1–5 рис. 1), при наибольшей из них (кривая 5) число катали-

ческих оборотов медного катализатора в брутто-процессе окисления (отношение  $[O_2]_{\text{полг}}/[CuCl_2]$ ) равно четырем. В отсутствие ИОЛ, по своей природе ингибитора окисления углеводородов, окисление не идет (кривая 1 рис. 1), т.е. двойная система ЦЭ—CuCl<sub>2</sub> кислород не поглощает. Доказательством окисляемости именно тройной системы является также сам вид концентрационных зависимостей скорости окисления  $V$  от [ИОЛ] (кривая 1 рис. 2), а также от [CuCl<sub>2</sub>] и [ЦЭ] (кривые 1 и 2 рис. 3). Кривые зависимости  $V$  от концентраций соли меди и ионола идут строго из нуля координат, т.е. пары ИОЛ—ЦЭ и CuCl<sub>2</sub>—ЦЭ кислород не поглощают. Поглощение кислорода двойной системой CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ заметно по небольшому отсечению на оси ординат (зависимость 2 рис. 3), вклад его уменьшается с увеличением [ЦЭ]. В целом, вид кривых зависимостей  $V$  от [ЦЭ], [CuCl<sub>2</sub>] и [ИОЛ] свидетельствует о сложности механизма окисления тройной системы. Частные порядки реакции по ионолу и соли меди, рассчитанные по данным кривых 1 рис. 2 и 3, равны 0.7 и 0.6 соответственно. Выражение скорости через концентрации реагентов системы имеет вид  $V = k [ЦЭ]^0 [CuCl_2]^{0.6} [ИОЛ]^{0.7}$  при  $[ЦЭ] \gg [ИОЛ] > [CuCl_2]$ , 323 К. В опытах по окислению TrC при температурах 313.5, 317.5, 323 и 328 К при [ЦЭ] = 0.29, [CuCl<sub>2</sub>] = 2.5 · 10<sup>-3</sup>, [ИОЛ] = 0.02 моль/л получены следующие величины скорости поглощения кислорода: 14 · 10<sup>-6</sup>, 18 · 10<sup>-6</sup>, 25 · 10<sup>-6</sup> и 32.5 · 10<sup>-6</sup> моль/л · с соответственно. Этой температурной зависимости соответствует величина брутто-энергии активации (54 ± 4) кДж/моль, аррениусовская зависимость эффективной константы скорости окисления при 313–328 К имеет вид  $k = 8.0 \cdot 10^6 \exp(-54.0/RT)$ .

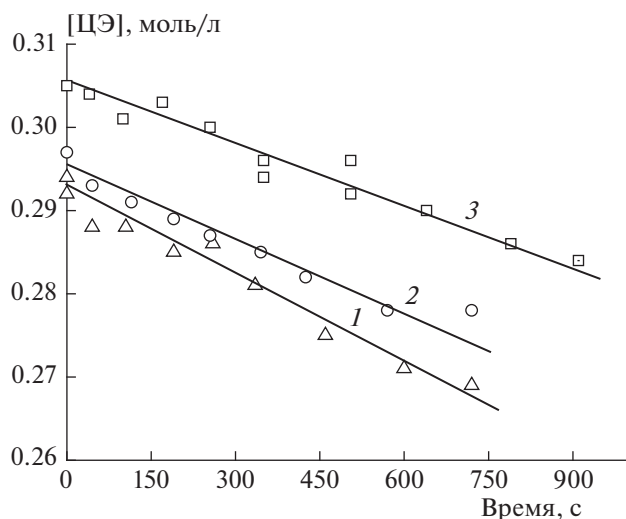
Важная информация о реакции получена из опытов в барботажной ячейке. Из отношения величин скоростей поглощения O<sub>2</sub> и расходования ЦЭ определен выход свободных радикалов в расчете на израсходованный эпоксид. Данные этих опытов приведены на рис. 4, 5. Средняя скорость расходования ЦЭ по данным, полученным из кривых 1, 2 рис. 4 (барботаж кислорода), равна  $V_{ЦЭ} = 2.8 \cdot 10^{-5}$  моль/л · с. Расходование ИОЛ в этих условиях идет с начальной скоростью  $V_{ИОЛ} = 1.96 \cdot 10^{-5}$  моль/л · с по усредненным данным (штриховая линия) кривых 1, 2 рис. 5. Скорость расходования эпоксида в ~1.5 раза больше скорости расходования ИОЛ. В этих условиях  $V_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л · с (манометрические измерения) отношение  $V_{O_2}/V_{ЦЭ} \approx 0.53$ , выход радикалов равен ≈53% в расчете на израсходованный эпоксид. Это высокий показатель, который сопоставим, например, с выходом в объем радикалов из азобисобутиронитрила — известного радикального инициатора.



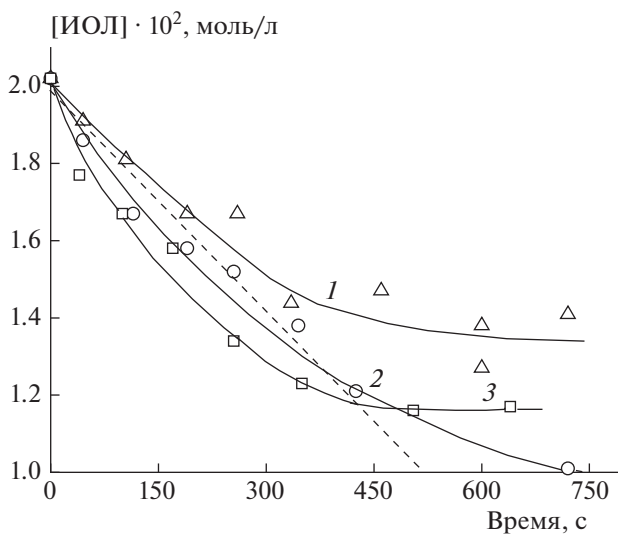
**Рис. 2.** Зависимость скорости окисления тройной системы ЦЭ—CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ в растворителе метаноле при 323 К, [ЦЭ] = 0.29 моль/л, [CuCl<sub>2</sub>] = 2.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л от [ИОЛ] (1) и от объемного содержания кислорода в газе-окислителе — смеси O<sub>2</sub> с Ar при [ИОЛ] = 0.0205 моль/л (2).



**Рис. 3.** Зависимости скорости окисления тройной системы ЦЭ—CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ от [CuCl<sub>2</sub>] при [ЦЭ] = 0.29 моль/л и [ИОЛ] = 1.37 · 10<sup>-2</sup> моль/л (1) и от [ЦЭ] при [CuCl<sub>2</sub>] = 4.9 · 10<sup>-3</sup> моль/л (1) и [ИОЛ] = 1.37 · 10<sup>-2</sup> моль/л (2) (растворитель — метанол, 323 К).



**Рис. 4.** Кинетические кривые расходования эпоксида циклогексена при [ЦЭ] ~ 0.3 моль/л, [ИОЛ] = 0.02 моль/л, [CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O] = 2.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л в растворе метанола при 313 К: 1, 2 — барботажа O<sub>2</sub>, 3 — барботажа Ar.



**Рис. 5.** Кинетические кривые расходования ионола при [ЦЭ] ~ 0.3 моль/л, [ИОЛ] = 0.02 моль/л, [CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O] = 2.5 · 10<sup>-3</sup> моль/л в метаноле при 313 К: 1, 2 — барботажа O<sub>2</sub>, 3 — барботажа Ar.

Ниже обобщены результаты и обозначены проблемы изучения медьсодержащих ТрС в общем и тройной системы ЦЭ—CuCl<sub>2</sub>—ИОЛ в частности (см. табл. 1). Сходство четырех систем, представленных в табл. 1, прежде всего в том, что это синергистические системы. Скорость окисления  $V_{ТрС} \gg \Sigma V_{ДС}$ , где  $\Sigma V_{ДС}$  — сумма скоростей окисления входящих в систему пар эпоксид — CuCl<sub>2</sub>,

эпоксид — ароматический спирт, CuCl<sub>2</sub> — ароматический спирт. Низкие величины энергий активации свойственны окислению тройных систем. Для сравнения: окислению двойной системы ЭС — п-толуолсульфооксида отвечает величина  $E_a > 80$  кДж/моль [2]. Судя по сообщению [7] и по данным представленной работы, способность образовывать в присутствии CuCl<sub>2</sub> легкоокисляемые

Таблица 1. Кинетические характеристики реакций окисления тройных систем эпоксид – CuCl<sub>2</sub> – ароматический спирт молекулярным кислородом

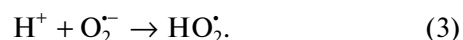
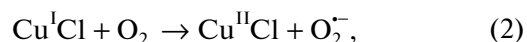
Тройная система, среда	$k$	$V/k$	Порядок по O <sub>2</sub>	Ссылки
ЭС–CuCl <sub>2</sub> –αНФ, CH <sub>3</sub> ОН	$2.5 \cdot 10^6 \exp(-44/RT)$	$[\text{ЭС}]^1[\text{Cu}]^1[\alpha\text{-НФ}]^{0.7}$	1	[6]
ЭС–CuCl <sub>2</sub> –ИОЛ, CH <sub>3</sub> ОН	$4.8 \cdot 10^6 \exp(-50.2/RT)$	$[\text{ЭС}]^{0.4}[\text{Cu}]^{0.5}[\text{ИОЛ}]^1$	1	[7]
ЦЭ–CuCl <sub>2</sub> –ИОЛ, CH <sub>3</sub> ОН	$8.0 \cdot 10^6 \exp(-54/RT)$	$[\text{ЦЭ}]^0[\text{Cu}]^{0.6}[\text{ИОЛ}]^{0.7}$	1	Настоящая работа
ЭС–CuCl <sub>2</sub> –ГХ, Bu'ОН–H <sub>2</sub> O (4 : 1)	$92.5 \exp(-22/RT)$	$[\text{ЭС}]^0[\text{Cu}]^1[\text{ГХ}]^0$	~1	[5]

Примечания: ЭС – эпоксид стирола, ЦЭ – эпоксид циклогексена, α-НФ – α-нафтол, ГХ – гидрохинон.

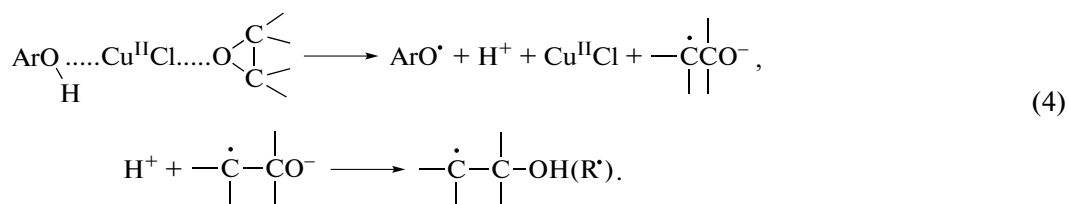
системы свойственна ряду эпоксидов и ароматических спиртов. Соответственно, сама тематика изучения такого рода окисления при надлежащем интересе может оказаться большой по объему и трудозатратам.

Сложности изучения тройных систем наглядно представлены в третьем столбце табл. 1: наблюдается такое различие концентрационных выражений скорости, что сколько-то адекватный и универсальный подбор кинетической модели окисления практически невозможен. Поэтому целесообразна попытка, осторожно выражаясь, обозначить хотя бы приблизительно вероятную основную линию механизма начальной макро-стадии окисления, определить тип механизма окислительного превращения тройной системы ЦЭ–CuCl<sub>2</sub>–ИОЛ. Для выбора типа механизма окисления ТрС существенно то, что катализатором реакции является соль меди. Соединения меди не обладают способностью кислот Льюиса катализировать процессы гетеролиза, но катализируют реакции с переходом одного электрона, например радикальное разрушение гидропероксидов. Предположительно, окисление ТрС есть сложная реакция окисления ароматического спирта, сопряженная с образованием из эпоксида свободного радикала, а не карбена, как в случае двойной системы ЭС–кислота [3]. Обратимся к данным рис. 3 (кривая 2). При [ЦЭ] = 0 двойная система Cu(II)–ИОЛ поглощает кислород с ма-

лой скоростью:  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л · с (см. отсечение на оси ординат отрезка кривой рис. 3). Детальный механизм окисления ИОЛ в метаноле с катализатором CuCl<sub>2</sub> неизвестен, но установлено, что химическое окисление фенолов до соответствующих радикалов включает не отрыв атома водорода, а перенос одного электрона с последующим отщеплением протона от образующегося катион-радикала [8]. Не вдаваясь в детали, запишем для двойной системы CuCl<sub>2</sub>–ИОЛ последовательность трех брутто-реакций с поглощением в итоге молекулы O<sub>2</sub>:



В полярном растворе метанола хлорид CuCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O присутствует в двух хлорсодержащих формах: в форме исходной соли и в форме монохлорида Cu<sup>II</sup>, образующегося при диссоциации CuCl<sub>2</sub> → Cu<sup>II</sup>Cl + Cl<sup>-</sup>. Выбор активной единицы Cu<sup>II</sup>Cl сделан на основе данных работы [7]: хлор-ион не-обходим как участник окисления тройной системы. Отсечение на оси ординат отрезка (кривая 2 рис. 3) предположительно есть следствие протекания реакций (1)–(3) в отсутствие ЦЭ. В основу гипотетического механизма окисления тройной системы ЦЭ–CuCl<sub>2</sub>–ИОЛ положено допущение того, что реакция (1) входит в него составной частью:

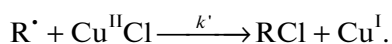


В соответствии с (4) в переходном комплексе синхронно перемещаются два электрона: один от связи O–H ароматического спирта к атому меди, другой – от атома меди на связь C–O эпоксида. Воз-

можно, электрон от связи ArO–H прямо передается на связь C–O оксиранового цикла через электронную систему атома меди. Оксикальильный радикал R<sup>·</sup>, предположительно, есть частица, от-

ветственная за поглощение  $O_2$  тройной системой. Поглощение кислорода в этой интерпретации есть хорошо известная реакция, одна из основных реакций механизма окисления углеводов:  $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ . В оксидате тройной системы невозможно продолжение цепи окисления по реакции  $RO_2\cdot + RH$ . Пероксидный радикал гибнет или по реакции с акцептором ионолом, или реагирует с арилоксильным радикалом.

Выявленная для окисления ряда ТрС зависимость скорости от содержания кислорода в газе-окислителе (см. табл. 1) противоречит предложенному механизму: при радикальном (радикально-цепном) окислении скорость перестает возрастать с увеличением  $[O_2]$  уже при менее чем 10%-ном его содержании в газовой смеси. Такой тип кислородной зависимости (жаргонный термин – “запределивание”) есть следствие присоединения кислорода к алкильным радикалам с высокими константами скорости:  $k = 10^7-10^9$  л/моль · с [9]. Возможной причиной зависимости величины  $V_{ТрС}$  (табл. 1, рис. 2) от  $[O_2]$  может быть протекающая в оксидате реакция с участием радикала  $R\cdot$ . Скорость такой реакции должна быть соизмеримой со скоростью  $V = k [R\cdot][O_2]$ . Рассмотрение вариантов и поиск возможных реакций – конкурентов реакции  $R\cdot + O_2$  привел к следующему выводу: реакция монохлорида двухвалентной меди ( $Cu^{II}Cl$ ) с алкильными радикалами  $R\cdot$  вполне может конкурировать с реакцией  $R\cdot + O_2$ . В растворе ацетонитрила  $Cu^{II}Cl$  реагирует с алкильными радикалами, перенос лиганда – хлора происходит по реакции



с константой скорости  $k' = 1.1 \cdot 10^9$  л/моль · с [10]. Сопоставление значений двух скоростей при допущении, что в метаноле перенос  $Cl^-$  идет так же быстро, как в ацетонитриле, дает выражение

$$\begin{aligned} V/V' &= (k[R\cdot][O_2]) / (k'[R\cdot][Cu^{II}Cl]) \approx \\ &\approx [O_2] / [Cu^{II}Cl] \end{aligned}$$

из-за близости величин  $k$  и  $k'$ . Экспериментальные значения концентраций  $[CuCl_2 \cdot 2H_2O] \leq 10^{-2}$  моль/л (рис. 3), а концентрация  $O_2$  в растворе метанола

при его давлении 1 атм и температуре  $40^\circ C$  составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л [11], т.е.  $V/V' \approx 1$ . Следовательно, изменение  $[O_2]$  может влиять на  $V_{O_2}$ , что и наблюдается на опыте. Объяснить иным образом зависимость  $V_{ТрС}$  от содержания кислорода в газовой смеси трудно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в окисляющейся тройной системе новой эпоксидной компоненты, эпоксида циклогексена, доказывает, что окисление такого рода – не частный случай, а реакция, свойственная ряду ароматических спиртов и эпоксидов, способных реагировать с кислородом в тройной системе, включающей в качестве катализатора хлорид меди. Впервые представлена версия механизма окисления такого рода.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119071890015-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parker R.E., Isaacs N.S.* // Chem. Revs. 1959. V. 59. № 4. P. 737.
2. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 107.
3. *Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 10. С. 2452.
4. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 225.
5. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 19.
6. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1869.
7. *Петров Л.В., Соляников В.М.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 11.
8. *Походенко В.Д., Дегтярев Л.С., Кошечко В.Г., Куц В.С.* Проблемы химии свободных радикалов. Киев: Наук. думка, 1984. С. 110.
9. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. С. 328.
10. *Jenkins C.L., Kochi J.K.* // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 21. P. 3103.
11. *Науменко Н.К.* Исследование растворимости кислорода в органических жидкостях. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1970.