

УДК 541.127-128:546.215:546.264:547.379.1

АКТИВАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА АЦЕТОНИТРИЛОМ В ОКИСЛЕНИИ ТИОЭФИРОВ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. А. К. Любимова^а, Т. В. Безбожная^а, В. Л. Лобачев^{а, *}

^аГосударственное учреждение Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина

*e-mail: lobachev.vl51@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 14.11.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Кинетическим распределительным методом изучена кинетика окисления диэтилсульфида (Et_2S) пероксидом водорода (H_2O_2) в водных растворах ацетонитрила (MeCN). Установлено, что порядок реакции по субстрату зависит от pH и изменяется от первого при pH 8.06 до близкого к нулевому при pH 11.02. Начальные скорости убыли Et_2S растут с увеличением pH и линейно зависят от концентраций гидропероксид-аниона (HO_2^-) и MeCN . Предполагается, что реакция включает неравновесное образование в медленной стадии пероксиимидата при взаимодействии HO_2^- с MeCN , который далее быстро окисляет Et_2S .

Ключевые слова: диэтилсульфид, пероксид водорода, ацетонитрил, окисление, кинетика

DOI: 10.31857/S0453881121030060

ВВЕДЕНИЕ

Окисление органических сульфидов (RSR') широко применяется для разложения активных компонентов пестицидов и отравляющих веществ [1], обессеривания углеводородного сырья и топлив [2], синтеза сульфонов и сульфоксидов, являющихся важными интермедиатами в синтезе биологически активных соединений и лекарств [3]. Проблема создания систем для быстрого селективного окисления RSR' включает решение двух основных задач: 1) поиск новых эффективных, отвечающих требованиям “зеленой” химии, окислителей и 2) выбор растворителей, позволяющих, с одной стороны, существенно увеличить растворимость зачастую практически нерастворимых в воде сульфидов и, с другой – сохранить высокую скорость их окисления.

Среди многочисленных окислителей [4], используемых для окисления RSR' , наиболее экологически чистым и дешевым является пероксид водорода (H_2O_2). Однако сам по себе пероксид водорода имеет низкую активность в окислении

сульфидов, что зачастую требует его специфической активации. Один из путей активации H_2O_2 – его превращение в пероксокислоты с применением таких активаторов, как бикарбонаты [5, 6], бораты [7–10], молибдаты [11], силикаты [12], нитриты [13, 14] и других соединений [4].

Для повышения растворимости сульфидов, а, следовательно, и скорости их окисления используют водно-спиртовые смеси [5, 6, 10]. Альтернативным путем увеличения скорости реакций гидрофобных субстратов в воде является их солюбилизация поверхностно-активными веществами (ПАВ).

В этом плане особый интерес представляют растворы вода/ацетонитрил (MeCN). Использование смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ должно приводить к повышению растворимости RSR' . Кроме того, известно, что в щелочных средах нитрилы (RCN) взаимодействуют с H_2O_2 с образованием короткоживущих пероксиимидных кислот, $\text{RC}(\text{O}_2\text{H})=\text{NH}_2$, или пероксиимидатов, $\text{RC}(\text{O}_2\text{H})=\text{NH}^-$ [15–17], которые эффективно окисляют алкены в эпоксиды [18], амины в N-оксиды [15] и сульфиды в сульфоксиды и сульфоны [16, 17].

Окисление арилметилсульфидов (ArSMe) пероксидом водорода в присутствии MeCN было изучено в растворах метанол– K_2CO_3 [16] и в водных

Сокращения и обозначения: RSR' – органические сульфиды; MeCN – ацетонитрил; RCN – нитрилы; ArSMe – арилметилсульфиды; Et_2S – диэтилсульфид; PH – пероксид водорода; PI – активированная форма H_2O_2 , пероксиимидная кислота $\text{MeC}(\text{O}_2\text{H})=\text{NH}_2$ или пероксиимидат $\text{MeC}(\text{O}_2\text{H})=\text{NH}^-$; ГЖХ – газожидкостная хроматография; КРМ – кинетический распределительный метод.

Таблица 1. Зависимости начальных скоростей (W^{MeCN}) окисления Et₂S и порядка реакции по субстрату (n) от pH среды в растворах H₂O/MeCN; вклады маршрутов реакций с пероксидом водорода (W^{PH})^a и пероксиимидатом (W^{PI})^b при [H₂O₂] = 0.006 М

pH	$W^{MeCN} \times 10^9$, М с ⁻¹	n	$W^{PH} \times 10^9$, М с ⁻¹	$W^{PI} \times 10^9$, М с ⁻¹	[HOO ⁻] × 10 ⁴ , М ^b	$W^{PI}/$ [HOO ⁻][MeCN] × × 10 ⁴ , М ⁻¹ с ⁻¹
8.06	5.8	1.0	5.8	0	0.0434	0
8.63	5.9	0.95	5.8	0.1	0.161	0.32
9.08	6.7	0.54	5.8	0.90	0.451	1.1
9.49	8.4	0.30	5.8	2.6	1.147	1.2
9.97	13	0.25	5.7	7.3	3.34	1.2
10.0	14	0.21	5.6	8.4	3.57	1.2
10.5	29	0.15	5.3	24	9.98	1.3
11.02	60	0.10	4.4	56	23.9	1.2

Примечание. Условия реакции: [MeCN] = 0.19 М (1 об. %), $N^S = 8.4 \times 10^{-7}$ моль, объем реактора $V = 62.2$ мл, $\lambda = 2.12$; $\alpha = 0.06$, $T = 25^\circ\text{C}$. ^aРасчет по уравнению (9) при $k^{HOOH} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k^{HOO^-} = 0.41 \times 10^{-2} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $pK_a = 11.5$ [6]. ^b $W^{PI} = W^{MeCN} - W^{PH}$.
^bРасчет по уравнению (10).

растворах NaOH (0.001–0.002 М) при [H₂O₂] ≫ ≫ [NaOH] [17]. В последней системе скорость окисления тиоанизола не зависит от концентрации субстрата (нулевой порядок по ArSMe), но линейно зависит от [HOO⁻] и [MeCN]. Кинетические данные были интерпретированы в рамках механизма, включающего образование в медленной стадии пероксиимидата (или пероксиимидной кислоты) и в их быстрых конкурентных реакциях с ArSMe и H₂O₂ с образованием сульфоксида и амида соответственно [17].

Целью настоящей работы было установление механизма реакции и природы активной частицы в процессе окисления диэтилсульфида системой H₂O₂/MeCN. Для этого было проведено исследование зависимости начальных скоростей реакций Et₂S с пероксидом водорода от кислотности среды в широком диапазоне изменения pH и от концентраций H₂O₂ и MeCN.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и реагенты

Диэтилсульфид Et₂S синтезировали по методике [19]. Для приготовления рабочих растворов использовали бидистиллированную воду, 30%-ный раствор H₂O₂, H₃PO₄ (х. ч.) и NaOH (х. ч.). Ацетонитрил очищали по методике [20].

Кинетические измерения

Кинетику окисления Et₂S в системе H₂O/MeCN изучали кинетическим распределительным мето-

дом [21] по убыли субстрата в газовой фазе при [MeCN] ≫ [H₂O₂] ≫ [Et₂S]. Рабочие растворы готовили непосредственно перед кинетическими измерениями. В газовую (воздушную) фазу термостатируемого встряхиваемого реактора типа “каталитическая утка” (полный объем $V = 62.3 \text{ см}^3$) вводили смесь паров Et₂S и толуола, стабильного в условиях реакции и используемого в качестве внутреннего стандарта. В определенные промежутки времени пробы газовой фазы (0.1 см³) отбирали стеклянным шприцем через отверстие в пробке реактора, закрытое резиновой и тефлоновой прокладками. За изменением концентрации субстрата в газовой фазе следили с помощью ГЖХ, хроматограф ЛХМ-80 (Россия), пламенно-ионизационный детектор, колонка 2 м, неподвижная фаза – 5% SE-30 на носителе Chromaton N-AW.

Большая частота встряхивания реактора (500 мин⁻¹) позволяет исключить диффузионные осложнения, связанные с массопереносом Et₂S из газовой фазы в раствор [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемая кинетика окисления диэтилсульфида

Согласно данным [6], реакция окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде имеет первый порядок как по Et₂S, так и по H₂O₂ в области изменения pH от 9 до 12. В растворах H₂O/MeCN порядок реакции по субстрату (n), определенный дифференциальным методом [22], зависит от pH и изменяется от первого при pH 8.06 до близкого к нулевому при pH 11.02 (табл. 1).

Таблица 2. Зависимости начальных скоростей (W^{MeCN}) окисления Et_2S и порядка реакции по субстрату (n) от концентрации H_2O_2 в растворах $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ при pH 10; вклады маршрутов W^{PH} и $W^{\text{PI}*}$

$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^3, \text{M}$	$W^{\text{MeCN}} \times 10^9, \text{M c}^{-1}$	n	$W^{\text{PH}} \times 10^9, \text{M c}^{-1}$	$W^{\text{PI}} \times 10^9, \text{M c}^{-1}$	$[\text{HOO}^-] \times 10^4, \text{M}$	$W^{\text{PI}}/[\text{HOO}^-] \times [\text{CH}_3\text{CN}] \times 10^4, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$
3	6.9	0.28	2.8	4.1	1.79	1.2
5	12	0.33	4.7	7.3	2.98	1.3
6	14	0.21	5.6	8.4	3.57	1.2
7	17	0.21	6.6	10	4.17	1.3
9	21	0.19	8.5	13	5.36	1.2

* Условия см. в табл. 1.

Таблица 3. Зависимости начальных скоростей (W^{MeCN}), порядка реакции по субстрату (n) и вклада маршрута реакций с пероксидимидатом (W^{PI}) от концентрации MeCN для окисления Et_2S пероксидом водорода при $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.006 \text{ M}$, pH 10

$[\text{MeCN}], \text{об. \%}$	$[\text{MeCN}], \text{M}$	$W^{\text{MeCN}} \times 10^9, \text{M c}^{-1\text{a}}$	n	$W^{\text{PI}} \times 10^9, \text{M c}^{-1\text{б}}$	$W^{\text{PI}}/[\text{HOO}^-] \times 10^5, \text{c}^{-1\text{в}}$	$W^{\text{PI}}/[\text{HOO}^-] \times [\text{MeCN}] \times 10^4, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$
0.5	0.095	10	0.26	4.4	1.2	1.3
1.0	0.19	14	0.21	8.4	2.4	1.2
1,5	0.29	19	0.22	13	3.8	1.3
2.0	0.38	21	0.25	15	4.3	1.1
2.5	0.48	26	0.24	20	5.7	1.2
5.0	0.95	47	0.22	41	12	1.2

* Условия см. в табл. 1. ^аРасчет при $\alpha = 0.06$. ^б $W^{\text{PI}} = W^{\text{MeCN}} - W^{\text{PH}}$ при $W^{\text{PH}} = 5.6 \times 10^{-9} \text{ M c}^{-1}$. ^в $[\text{HOO}^-] = 3.57 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Скорость убыли Et_2S из газовой фазы в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ при постоянном значении pH линейно растет с увеличением концентрации H_2O_2 (табл. 2), при этом порядок реакции по субстрату в пределах точности измерений практически не изменяется. Скорость реакции также линейно возрастает с повышением концентрации MeCN , а порядок реакции по Et_2S не зависит от $[\text{MeCN}]$ (табл. 3).

Поэтому для анализа кинетических данных в растворах $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ при различных условиях и сравнения их с данными по окислению Et_2S пероксидом водорода в воде мы использовали значения начальных скоростей реакции.

Расчет жидкофазных скоростей реакций окисления Et_2S в растворах $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$

Кинетический распределительный метод (КРМ) был предложен, широко изучен и применен в различных вариантах для исследования кинетики реакций летучих малорастворимых субстратов, таких как алканы, в водных или серно-

кислотных средах [21]. Большое значение в КРМ имеет интенсивное перемешивание фаз, что позволяет исключить осложнения, связанные с диффузией и межфазным массопереносом.

В “простой” модели КРМ [21] предполагается, что субстрат S равномерно распределяется между газовой (g) и жидкой фазами (l) закрытого реактора, но реакция с реагентом X протекает только в растворе. При $[S] \ll [X]$ кинетика убыли субстрата из газовой фазы следует уравнению:

$$-d[S]_g/dt = k_\lambda[S]_g[X] = k_2[S]_l[X]/(1 + \alpha\lambda), \quad (1)$$

где k_λ – наблюдаемая константа убыли субстрата из газовой фазы при данном соотношении объемов газа V_g и раствора V_l в реакторе, $\lambda = V_g/V_l$; k_2 – истинная жидкофазная константа скорости второго порядка; $\alpha = [S]_g/[S]_l$ – равновесный коэффициент распределения субстрата между газом и раствором. При вариации значений λ метод позволяет определить из зависимости $1/k_\lambda$ от λ величины k_2 и α .

Рассмотрим модель КРМ для скорости убыли субстрата (W). Введем обозначения: N_g^S и $[S]_g =$

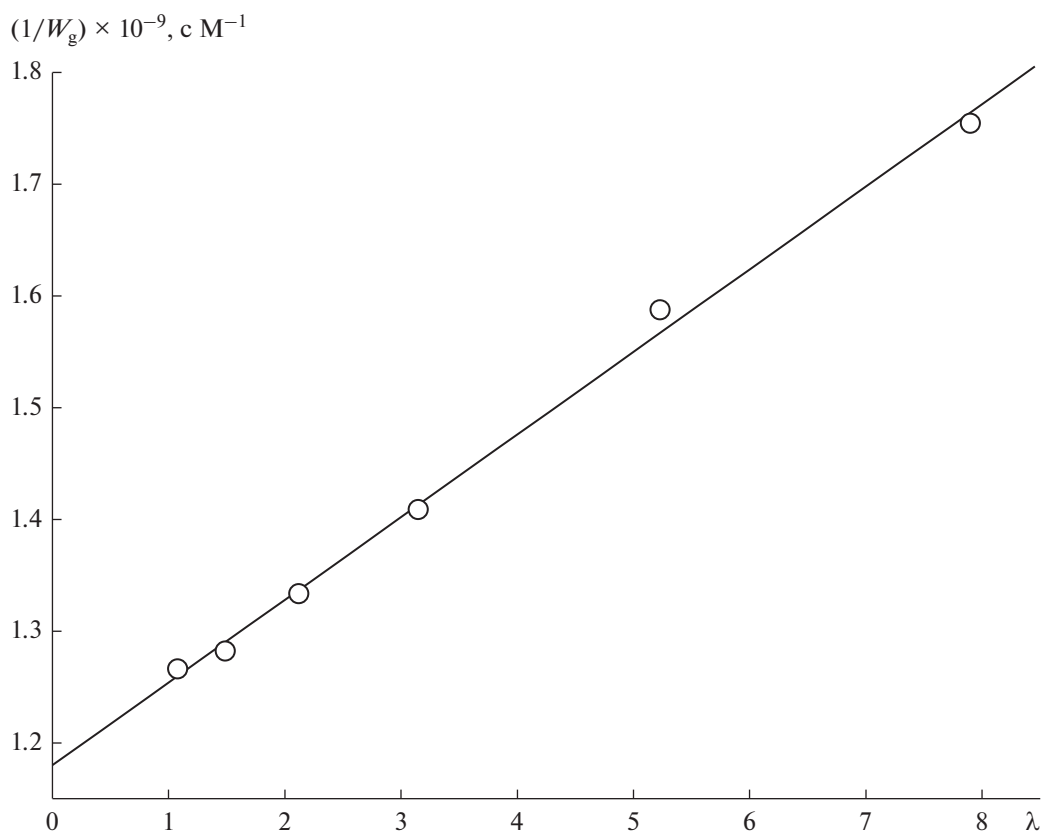


Рис. 1. Выполнения зависимости (7) для реакции окисления Et₂S пероксидом водорода в растворах H₂O/MeCN при [H₂O₂] = 0.006 М, [MeCN] = 1 об. % (0.19 М), N^S = 8.4 × 10⁻⁷ моль и рН 10.0.

= N_g^S/V_g – количество и концентрация субстрата S в газе соответственно; N₁^S и [S]₁ = N₁^S/V₁ – то же для раствора. Тогда полное количество вещества S (N^S) в замкнутой системе равно:

$$N^S = N_g^S + N_1^S = [S]_g V_g + [S]_1 V_1 = [S]_g V_g (1 + 1/\alpha\lambda). \quad (2)$$

Если реакция протекает только в растворе, то скорость убыли субстрата в системе равна:

$$-(dN^S/d\tau) = W_1 V_1 = W_1 V_g / \lambda, \quad (3)$$

где τ – время реакции.

В то же время согласно уравнению (2)

$$-(dN^S/d\tau) = -V_g (1 + 1/\alpha\lambda) (d[S]_g/d\tau) = V_g (1 + 1/\alpha\lambda) W_g. \quad (4)$$

Из равенства

$$V_g (1 + 1/\alpha\lambda) W_g = V_g W_1 / \lambda \quad (5)$$

следует зависимость, связывающая измеряемую (наблюдаемую) скорость убыли субстрата в газовой фазе W_g со скоростью реакции в растворе W₁:

$$W_g = W_1 \alpha / (1 + \alpha\lambda). \quad (6)$$

При вариации λ из линейной зависимости

$$1/W_g = \lambda/W_1 + 1/\alpha W_1, \quad (7)$$

можно рассчитать значения жидкофазных скоростей (W₁) и коэффициента распределения α. То же уравнение справедливо и для начальных скоростей реакции. На рис. 1 приведен пример выполнения зависимости (7) для реакции окисления Et₂S пероксидом водорода при [H₂O₂]₀ = 0.006 М, [MeCN] = 1 об. % (0.19 М), N^S = 8.4 × 10⁻⁷ моль и рН 10.0. Рассчитанные значения начальной скорости W₁ и величины α составляют (1.4 ± 0.1) × 10⁻⁸ М с⁻¹ и 0.06 соответственно. Коэффициент α в данной системе почти в два раза ниже, чем в воде (0.1) [6], что свидетельствует об увеличении растворимости диэтилсульфида при переходе от воды к системе H₂O/MeCN (1 об. %). Такое же повышение растворимости Et₂S было зафиксировано в водно-спиртовых растворах H₂O/ROH (70 : 30 об. %) [6], α = 0.04–0.08.

Наблюдаемые начальные скорости определяли из зависимости измеряемой концентрации субстрата в газовой фазе (N_τ^S/V_g) от времени в об-

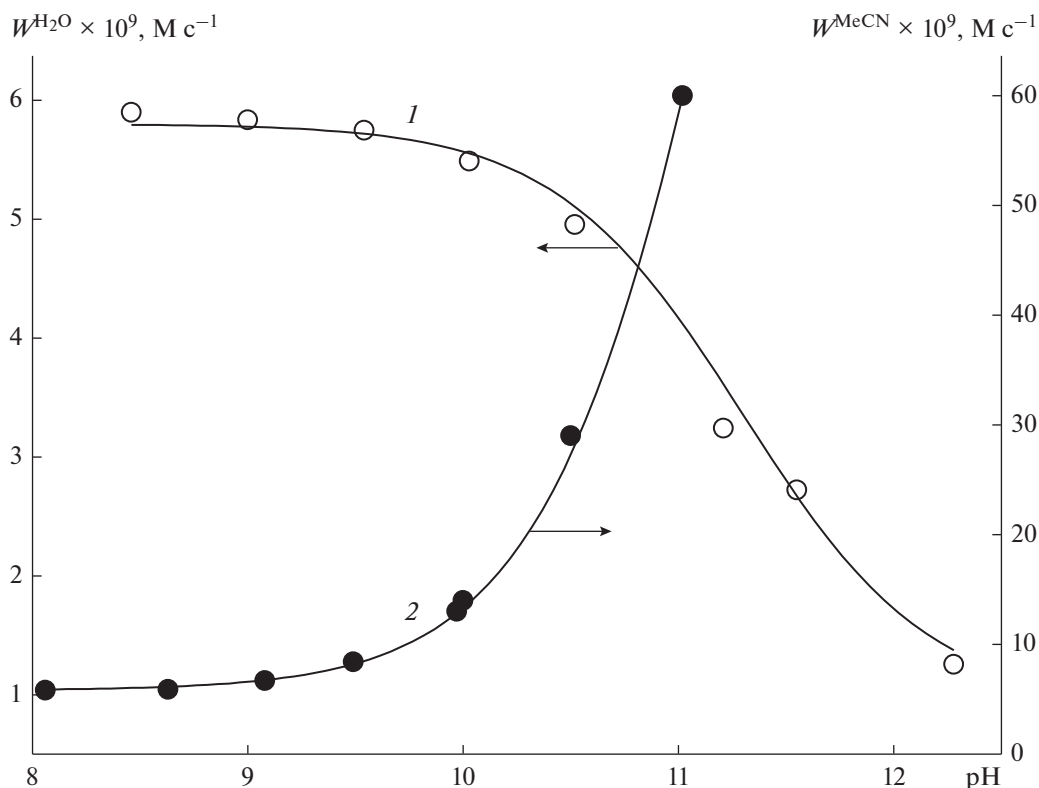


Рис. 2. Зависимости начальных скоростей окисления Et_2S пероксидом водорода от значений pH в водных растворах (1) по данным [6] и в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (2) при условиях, указанных в табл. 1.

ласти убыли $N^S < 20\%$. Текущую концентрацию субстрата в газовой фазе (N_τ^S/V_g) рассчитывали по уравнению

$$(N_\tau^S/V_g) = (\varphi_\tau/\varphi_0)(N_0^S/V_g), \quad (8)$$

где (N_0^S/V_g) – исходная концентрация диэтилсульфида; φ_τ – измеряемое отношение высот (или площадей) хроматографических пиков субстрата (h_s) и стандарта ($h_{\text{ст}}$), пропорциональное текущей концентрации Et_2S ; φ_0 – отсекаемый отрезок зависимости φ_τ от времени реакции, соответствует составу исходной смеси.

Влияние кислотности среды на скорость окисления Et_2S

По данным [6], в водных растворах в области pH 8–12 окисление Et_2S пероксидом водорода (PH) протекает по двум параллельным маршрутам: с участием HOON и HOO^- . В этом случае зависимость начальной скорости убыли диэтилсульфида (W^{PH}) от кислотности имеет вид:

$$W^{\text{PH}} = W^{\text{HOON}} + W^{\text{HOO}^-} = \left(\frac{k^{\text{HOON}}[\text{H}^+] + k^{\text{HOO}^-}K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \right) [\text{PH}]_0 [\text{Et}_2\text{S}]_0, \quad (9)$$

где $[\text{PH}]_0$ и $[\text{Et}_2\text{S}]_0$ – начальные концентрации пероксида водорода и диэтилсульфида в растворе соответственно; K_a – константа кислотной ионизации H_2O_2 .

Зависимость начальных скоростей окисления Et_2S в воде ($W^{\text{H}_2\text{O}}$), рассчитанных по данным [6], хорошо описывается уравнением (9) при значениях параметров $k^{\text{HOON}} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k^{\text{HOO}^-} = 0.41 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ и $\text{p}K_a = 11.5$ (рис. 2, кривая 1).

В отличие от водных растворов скорость реакции в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1 об. %) экспоненциально растет с уменьшением кислотности (рис. 2, кривая 2) и при pH 11 более чем в 10 раз превышает скорость окисления в воде (табл. 1). Эти результаты говорят о том, что в указанной системе с увеличением pH повышается концентрация активных частиц, участвующих в окислении Et_2S .

Отметим, что при pH 8–9 скорость окисления в растворах H₂O/MeCN слабо зависит от кислотности среды и близка к соответствующим значениям в воде.

Полученные данные о порядках реакции и зависимости скорости от кислотности среды позволяют предположить, что при pH < 9 основной вклад в скорость окисления Et₂S в системе H₂O/MeCN (*W*^{MeCN}) вносят маршруты реакций с пероксидом водорода, уравнение (9). Об этом свидетельствуют порядки реакции по Et₂S (*n* > 0.5), по-

стоянство скоростей в изученном интервале pH и их близость к соответствующим значениям для реакции в воде.

Рост скорости реакции при pH ≥ 10 указывает на то, что в этих условиях основную роль в окислении Et₂S играет маршрут с активированной формой H₂O₂ (PI) – пероксиимидной кислотой MeC(O₂H)=NH₂ или пероксиимидатом MeC(O₂H)=NH⁻, которые образуются при взаимодействии HOO⁻ с MeCN [15–17, 23], схема 1:

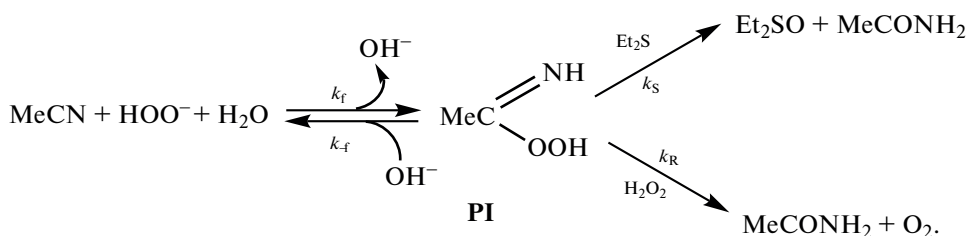


Схема 1.

Здесь *k_f* и *k_{-f}* – константы скорости прямой и обратной стадий реакций образования PI; *k_s* – константа скорости реакции Et₂S с PI; *k_R* – константа скорости маршрута PI с пероксидом водорода, приводящему к образованию ацетиламида [23].

Разделение маршрутов окисления Et₂S в системе H₂O/MeCN

Вклад маршрута *W*^{PH} в реакцию окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в растворах H₂O/MeCN рассчитывали по уравнению (9) с использованием констант скорости *k*^{H₂O₂} = 2.7 × 10⁻² M⁻¹ c⁻¹, *k*^{HOO⁻} = 0.41 × 10⁻² M⁻¹ c⁻¹, p*K_a* = 11.5 [6]¹, рассчитанной концентрацией диэтилсульфида в растворе при α = 0.06 и в предположении, что скорости окисления Et₂S в данной системе и в воде близки. Об этом может свидетельствовать² совпадение скоростей реакций в водных растворах и в системе H₂O/MeCN при pH < 9 (табл. 1). Вклад маршрута с пероксиимидатом (*W*^{PI}) (схема 1) определяли как разность между измеряемой начальной скоростью окисления Et₂S в растворах H₂O/MeCN (*W*^{MeCN}) и скоростью окисления пероксидом водорода (*W*^{PH}).

Скорость маршрута *W*^{PI} растет с увеличением pH и линейно зависит от концентрации HOO⁻ (рис. 3, кривая 1). Концентрации HOO⁻ (табл. 1–3) рассчитывали по уравнению:

$$[\text{HOO}^-] = \frac{K_a[\text{PH}]_0}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (10)$$

при p*K_a* = 11.5.

В области pH 9.08–10.02, когда вклад маршрута с пероксиимидатом становится существенным или основным, значения *W*^{PI}/[HOO⁻][MeCN] одинаковы и равны (1.2 ± 0.1) × 10⁻⁴ M⁻¹ c⁻¹ (табл. 3). Значения *W*^{PI} при постоянном pH также линейно зависят от [HOO⁻] при варьировании начальной концентрации пероксида водорода (табл. 2, рис. 3) и концентрации MeCN (рис. 3, кривая 2).

Найденная величина *W*^{PI}/[HOO⁻][MeCN] = (1.2 ± 0.1) × 10⁻⁴ M⁻¹ c⁻¹ отличается от полученного в работе [17] значения *W*^{MeCN}/[HOO⁻][MeCN] = (7.8 ± 0.8) × 10⁻⁴ M⁻¹ c⁻¹ для окисления тиоанизола пероксидом водорода в водных растворах NaOH (0.01–0.02 M) в присутствии ацетонитрила. Возможно это связано с тем, что в работе [17] использовались измеряемые скорости *W*^{MeCN} и не учитывался вклад маршрута с пероксидом водорода.

О механизме окисления Et₂S пероксиимидатом

Согласно данным [16, 17] окисление тиоэфиров пероксиимидатами (или пероксиимидными

¹ Как и в работе [17], мы предположили, что добавки MeCN существенно не влияют на *K_a*.

² Как было показано ранее [6], в водно-спиртовых растворах увеличение растворимости Et₂S позволяет компенсировать уменьшение в константах скорости реакции и обеспечить высокую скорость (*W* = *k*[Et₂S]₀) его окисления.

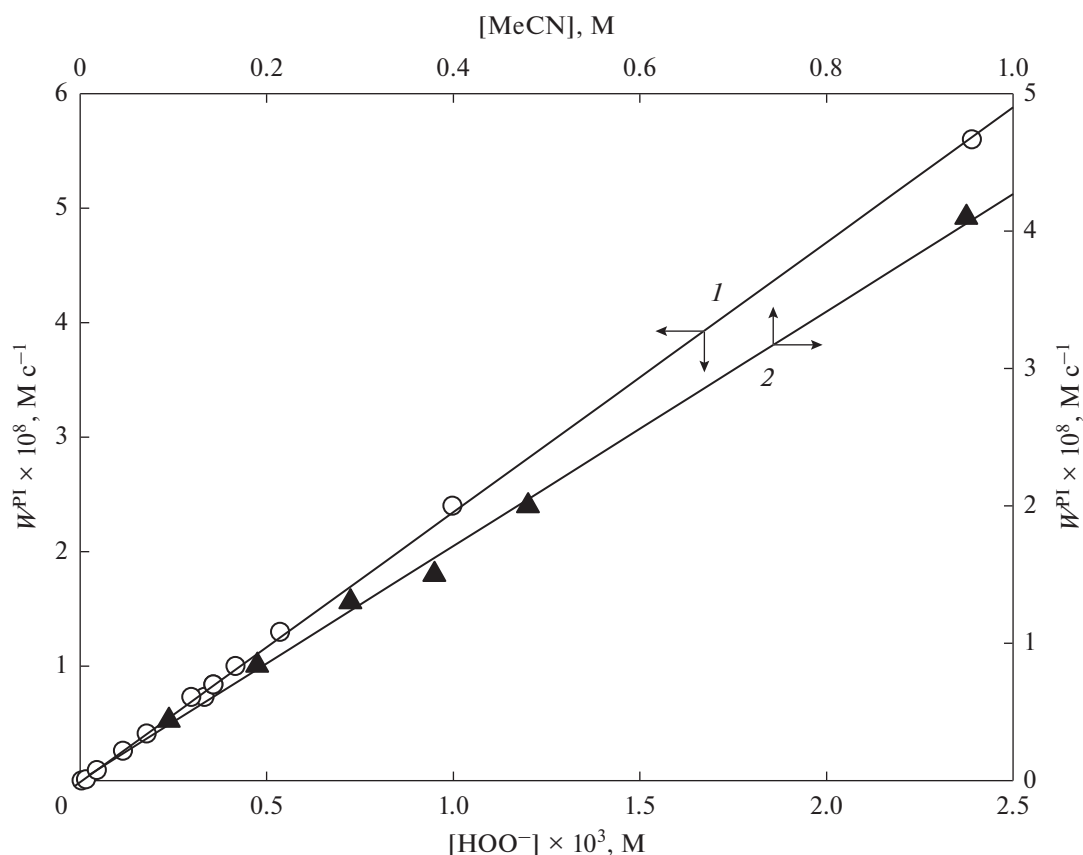


Рис. 3. Зависимости начальных скоростей убыли Et_2S в маршруте реакции с пероксиимидатом в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ от концентрации HOO^- (1) и концентрации MeCN (2). Условия см. в табл. 1.

кислотами) протекает по схеме 1, включающей медленную стадию образования активного интермедиата **PI** в реакции MeCN с HOO^- и его быструю реакцию с субстратом, о чем свидетельствуют первые порядки реакции по MeCN и HOO^- и нулевой порядок по RSR' . Полученные нами данные (табл. 1–3) также согласуются с предложенным в [16, 17] механизмом.

В литературе нет однозначных сведений о характере первой стадии в схеме 1 и степени протонирования интермедиата **PI** [17]. В работах [16, 17], посвященных изучению ArSMe , полагают, что эта стадия является медленной (возможно обратимой), но неравновесной. В то же время, по данным [15] константы равновесия $K = k_f/k_{-f} \times 10^4$, определенные спектофотометрическим методом в фосфатном буфере (pH 7), равны 2.0, 3.3 и 5.2 M^{-1} при 20, 30 и 40°C соответственно.

Для схемы 1 с быстрым равновесным образованием пероксиимидата скорость убыли Et_2S должна описываться уравнением

$$W^{\text{PI}} = Kk_s[\text{MeCN}][\text{HOO}^-][\text{Et}_2\text{S}]_0 = \frac{KK_a k_s[\text{MeCN}][\text{PH}]_0[\text{Et}_2\text{S}]_0}{K_a + [\text{H}^+]}. \quad (11)$$

Согласно уравнению (11) в случае, когда стадия образования пероксиимидата является равновесной, скорость убыли диэтилсульфида, в отличие от экспериментальных данных, должна следовать первому порядку по субстрату во всей области pH.

Рассмотрим механизм (схема 1) с обратимым, но неравновесным образованием пероксиимидата. В предположении о стационарности концентрации интермедиата **PI** наблюдаемая начальная скорость убыли Et_2S описывается уравнением

$$W^{\text{PI}} = \frac{k_f k_s[\text{MeCN}][\text{HOO}^-][\text{Et}_2\text{S}]_0}{k_{-f} + k_s[\text{Et}_2\text{S}]_0 + k_R[\text{PH}]_0}. \quad (12)$$

Если предположить, что $k_{-f} \ll k_s[\text{Et}_2\text{S}]_0 \gg k_R[\text{PH}]_0$, то выражение для начальной скорости окисления Et_2S пероксиимидатом в изученной области pH имеет вид:

$$W^{PI} = k_f[MeCN][HOO^-] \quad (13)$$

То есть медленной стадией реакции является взаимодействие ацетонитрила с гидропероксид-анионом с образованием пероксимидата **PI**, а скорость убыли Et₂S следует нулевому порядку по субстрату. Постоянство значений $W^{PI}/[MeCN][HOO^-]$ в изученной области pH (табл. 1–3) согласуется с этим предположением и данными работы [16], в которой было найдено, что $k_S \gg k_R \gg k_f$.

Реакционная способность пероксимидаатов

Реакции RSR' с H₂O₂, пероксимуравьиной, пероксиуксусной, пероксиазотистой кислотами и с пероксосульфат-анионом [14], пероксокарбонат-анионом, моно- и дипероксоборат-анионами [8] имеют первый порядок по сульфиду. Константы скорости реакции второго порядка Et₂S с B(OH)₃(OOH)⁻, B(OH)₂(OOH)₂⁻ и HCO₄⁻ в 2.5, 100 и 97 раз выше, чем с H₂O₂ [8].

Пероксимидааты быстро реагируют с сульфидами, и наблюдаемая кинетика нулевого порядка в окислении Et₂S и PhSMe [17] может свидетельствовать о том, что RC(O₂H)=NH₂ (или RC(O₂H)=NH⁻) значительно более реакционно-способны по сравнению с другими типичными пероксокислотами, а скорость убыли субстрата лимитируется скоростью реакции MeCN с HOO⁻. Иное объяснение нулевого порядка по RSR' состоит в том, что реакция образования пероксимидата является неравновесным процессом и протекает гораздо медленнее, чем в случае образования других пероксокислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что скорость окисления Et₂S пероксидом водорода в водных растворах MeCN растет с увеличением pH среды. Порядок реакции по субстрату близкий к нулевому указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является реакция HOO⁻ с MeCN, приводящая к образованию активного пероксимидата **PI**, который затем в быстрой стадии взаимодействует с Et₂S, схема 1. При значении pH 10 скорость убыли Et₂S в системе MeCN/H₂O почти в 15 раз превышает скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде. Отсюда можно заключить, что ацетонитрил – один из наиболее эффективных активаторов H₂O₂ в реакции окисления органических сульфидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner G.W., Yang Y.C. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 8. P. 1925.
2. Анисимов А.В., Тараканова А.В. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 4. С. 32.
3. Fernandez I., Khair N. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 9. P. 3651.
4. Das R., Chakraborty D. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 48. P. 6255.
5. Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennett D.A. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 8. P. 1729.
6. Лобачев В.Л., Савелова В.А., Прокопьева Т.М. // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т. 40. № 3. С. 157.
7. Davies D.M., Deary M.E., Quill K., Smith R.A. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. № 12. P. 3552.
8. Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Матвиенко Я.В., Рудаков Е.С. // Теорет. и эксперим. химия. 2007. Т. 43. № 1. С. 38.
9. Durrant M.C., Davies D.M., Deary M.E. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 20. P. 7249.
10. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зимцева Г.П. // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 3. С. 168.
11. Chiarini M., Gillitt N.D., Bunton C.A. // Langmuir. 2002. V. 18. № 10. P. 3836.
12. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зимцева Г.П. // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 5. С. 322.
13. Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Рудаков Е.С. // Теорет. и эксперим. химия. 2005. Т. 41. № 5. С. 290.
14. Amels P., Elias H., Wannowius K.-J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. V. 93. № 15. P. 2537.
15. Laus G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 2001. P. 864.
16. Bethell D., Graham A.E., Heer J.P., Markopoulou O., Page P.C.B., Park B.K. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1993. P. 2161.
17. Gillitt N.D., Domingos J., Bunton C.A. // J. Phys. Org. Chem. 2003. V. 16. P. 603.
18. Payne G.B., Deming P.H., Williams P.H. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 3. P. 659.
19. Вейганд-Хильгенгаг. Методы эксперимента в органической химии. Москва: Химия, 1969. 944 с.
20. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Москва: Инлит, 1958. 519 с.
21. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. думка, 1985. 247 с.
22. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. Москва: Изд-во МГУ, 1995. 351 с.
23. McLsaac Jr.J.E., Ball R.E., Behrman E.J. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. № 9. P. 3048.

Activation of Hydrogen Peroxide by Acetonitrile in Thioethers Oxidation. Kinetics and Reaction Mechanism

A. K. Liubymova¹, T. V. Bezbozhnaya¹, and V. L. Lobachev^{1, *}

¹*Litvinenko Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine*

**e-mail: lobachev.vl51@yandex.ru*

Kinetics of diethyl sulfide (Et₂S) oxidation by hydrogen peroxide in aqueous acetonitrile (MeCN) was studied using kinetic distribution method. It was found that the reaction order in substrate depends on pH and varies from the first at pH 8.06 to near zeroth at pH 11.02. The initial rates of Et₂S loss increase with pH and depend linearly on the concentrations of hydroperoxide anion (HOO⁻) and MeCN. It was assumed that the reaction involves the nonequilibrium formation of peroxyimidate in the slow stage followed by rapid oxidation of Et₂S.

Keywords: diethyl sulfide, hydrogen peroxide, acetonitrile, oxidation, kinetics