

ФЕНИЛМЕТИЛЕН – ИНТЕРМЕДИАТ КАТАЛИЗИРОВАННОГО КИСЛОТАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ЭПОКСИДОМ СТИРОЛА В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

Петров Л.В., Психа Б.Л., Спирин М.Г., Соляников В.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка,
e-mail: plv@icp.ac.ru

Механизм поглощения кислорода при кислотно-катализируемом расходе оксида стирола (ЭС) существенно отличается от привычного механизма радикального (радикально-цепного) окисления углеводородов, хотя внешнее сходство несомненно: радикальные частицы, образующиеся при разрыве С – С связи трехчленного гетероцикла, реагируют с O₂, а в атмосфере аргона они разрушают гидропероксиды¹. Подтверждением гипотезы образования карбена, фенилметилена (ФМ), при катализируемом п-толуолсульфокислотой (ТСК) расходе ЭС¹ получено в² с использованием «техники пиридиновой пробы».

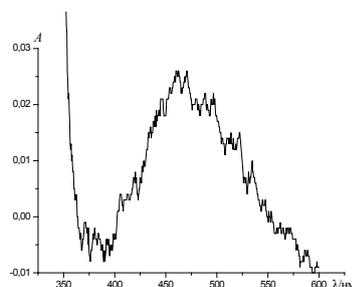


Рисунок 1. Спектр поглощения иминиевого иллада ФМ. Система ЭС-ХК-Ру.

Аналогичное исследование, с использованием химических ловушек (Ру и O₂) и быстрой спектрофотометрии, проведено в двойной системе ЭС – хлорная кислота (ХК) в растворах смеси Вu¹ОН + хлорбензол (9:1 об.), 343 К, рис.1. В двух системах ЭС – кислота наблюдались спектры илидного продукта взаимодействия пиридина с фенилметиленом ($\lambda_{\text{max}} \sim 450 - 470$ нм), а в атмосфере O₂ соответствующие карбонил оксиду ФМ ($\lambda_{\text{max}} \sim 400 - 408$ нм). Это подтверждает появление частиц карбеновой природы в катализируемом кислотами превращении оксида стирола в полярной среде.

Литература

1. Петров Л.В., Соляников В.М. Нефтехимия, 2005, 45, 225.
2. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В., ДАН, 2015, 465, 696.

Работа выполнена по теме государственного задания, номер госрегистрации 01201361859.