

ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ЭПОКСИД СТИРОЛА–СЕРНАЯ КИСЛОТА В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. Л. В. Петров^{1,*}, М. Г. Спирин¹, В. М. Соляников¹

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка Московской обл., 1142432 Россия

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

Поступила в редакцию 12 июня 2022 г.

После доработки 15 марта 2023 г.

Принята к публикации 27 апреля 2023 г.

Изучено поглощение кислорода двойной системой эпоксид стирола (ЭС)–серная кислота (СК) в растворе 90 об. % *трет*-бутанола и 10 об. % хлорбензола (БУХ). Представлены: выражение скорости окисления через концентрации реагентов; аррениусовская зависимость эффективной константы скорости окисления. Сравнение результатов работы с данными по окислению других двойных систем: ЭС – хлорная кислота (ХК) и ЭС – *n*-толуолсульфокислота (ТСК) приводит к объяснению особенностей окисления этих систем различием природы кислот-катализаторов.

Ключевые слова: окисление кислородом, катализ, серная кислота, эпоксид стирола, раствор *трет*-бутанола

DOI: 10.31857/S0028242123020053, **EDN:** HKCDIS

В практике крупнотоннажного радикально-цепного окисления продуктов нефтепереработки повышение селективности процесса в ряде случаев достигается использованием конкуренции сложных ключевых реакций окисления. Так, например, табельный катализатор промышленного окисления циклогексана – нафтенат кобальта – обладает свойством ускорять окисление, взаимодействуя с циклогексилгидропероксидом, и регулировать состав оксидата, предотвращая образование веществ, снижающих селективность окисления и затрудняющих переработку оксидата. Минус такого катализатора – разрушение циклогексилгидропероксида с образованием спирта циклогексанола, тогда как целевым продуктом окисления является кетон – циклогексанон. Селективность реакции увеличивают, используя в качестве второго компонента катализатора соединения хрома: на хромовом катализаторе циклогексилгидропероксид распадается преимущественно с образованием циклогексанона; так использованием конкуренции двух путей каталитического распада гидропероксида была решена задача повышения селективности [1].

Другой пример из практики – окисление *n*-парафинов с марганцевым катализатором [2–4]. Свойство этого катализатора «облагораживать» (технический термин) оксидат, связанное со способностью марганца эффективно обрывать цепи окисления по реакции с $\text{RO}_2^{\cdot}$ -радикалами, предотвращая образование гидрокси- и кетокислот, главных врагов качества оксидата, удалось объяснить лишь спустя полвека [5, 6]. Дозируя ввод марганца в оксидат, регулировали соотношение (конкуренцию) скоростей обрыва и продолжения цепи окисления парафина для требуемого режима окисления [1, 6].

Получение перспективных материалов с высокими физико-механическими свойствами и поиск условий синтеза практически ценных химических реагентов в настоящее время часто тесно связаны с востребованностью различных эпоксидных продуктов окисления олефиновых углеводородных структур и их производных [7–17]. Кислотно-каталитическое превращение эпоксидов, подробно изучавшееся на примере эпоксида стирола, давно

и обоснованно рассматривали как процесс чисто гетеролитический [18–20]. Эпоксид стирола устойчив к окислению пероксидными радикалами, в присутствии радикальных инициаторов окисляется с короткими цепями (до 5 звеньев) при 413 К [21]. Изучение катализированного кислотами ТСК и ХК превращения ЭС выявило, однако, что параллельно гетеролизу эпоксидов – основному маршруту его расходования, при невысокой температуре (≤ 343 К) реализуется неизвестный ранее маршрут-конкурент, проявляющийся в поглощении кислорода [22, 23], образовании бензальдегида и пероксида водорода [24]. Таким образом, конкуренция (в данном случае конкуренция процессов гетеролиза и гомолиза) свойственна и катализированным реакциям эпоксидов. Позже было показано [25, 26], что при окислении систем ЭС–ТСК и ЭС–ХК образуется карбен фенилметилена, взаимодействующий с кислородом. Для системы ЭС–СК таких данных нет. В гетерогенных каталитических процессах с участием серной кислоты, в некоторых случаях образование карбеновых центров только предполагается [27, 28].

Представленная ниже работа обусловлена необходимостью продолжения и уточнения исследования [29], в котором изучалось окисление кислородом систем, содержащих эпоксид стирола и серную кислоту в присутствии хлорида меди(II).

Ранее на основании полученного в [29] выражения скорости поглощения кислорода $V = k [\text{СК}]^1 [\text{ЭС}]^0 [\text{CuCl}_2]^0$, предполагали, что роль соли меди в окислении сводится лишь к «снятию» индукционного периода окисления двойной системы ЭС–СК; этому предположению, в частности, соответствовал нулевой порядок реакции по $[\text{CuCl}_2]$. В свете последующих исследований окисления тройных систем (ЭС– CuCl_2 –ароматический спирт) [30], неточность упомянутого предположения и трактовки результатов [29] стали практически очевидными.

Цель работы – определение схожести и различия окисления вышеупомянутых трех двойных систем ЭС–различные кислоты (СК, ТСК, ХК), что потребовало детального изучения окисления двойной системы ЭС–СК в спиртовой среде, результаты которого изложены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована стандартная методика измерения скорости поглощения кислорода раствором изучаемой системы [22, 23] в кварцевом реакторе манометрической установки, оснащенной устройством автоматической компенсации изменения давления. Раствор реагентов в БУХ вносили в реактор с рабочим объемом 5 см³ при комнатной температуре, продували O_2 , соединяли с установкой, быстро прогревали до заданной температуры при встряхивании, обеспечивавшем интенсивное перемешивание рабочих растворов. Опытным путем проверяли независимость величин скорости от частоты встряхивания реактора. Отличие от стандартной методики было лишь в том, что измеряли не постоянную, как в случаях систем ЭС–ТСК и ЭС–ХК [22, 23], а максимальную скорость окисления. Специально отмечаем, что кривые поглощения кислорода (рис. 1) идут не из начала координат: отсчет времени опытов начинали с момента погружения реактора ($T_{\text{комн}}$) в термостат ($T_{\text{опытн}}$).

Эпоксид стирола (97%-ный, фирмы «Aldrich», США) дважды ректифицировали в вакууме в аргоне. Содержание эпоксидов и наличие примесей в нем контролировали методом ВЭЖХ, аналогично [24], с внутренним стандартом – хлорбензолом. Хлорбензол, предварительно обработанный многократным встряхиванием с серной кислотой, отмывали водой от кислоты, сушили над CaCl_2 и дважды перегоняли. Растворитель БУХ получали смешиванием очищенного по стандартной методике хлорбензола с *трет*-бутанолом (ч.д.а., «Реахим», Россия). Его использование обусловлено необходимостью корректного сравнения экспериментальных данных с данными прежних работ [22–24]. Содержание воды в растворе БУХ (~0.3 моль/л) проверено кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру (C10S) «Mettler Toledo». Катализатор, серную кислоту (х.ч., 94% основного вещества, «Химмед», Россия) использовали без предварительной очистки. Образование пиридинового илида фенилметилена фиксировали спектрофотометрически с использованием модифицированного метода «техника пиридиновой пробы». Спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали при 298 и 343 К в термостатированной ячейке на одноканальном оптоволоконном спектрометре R-2000 со сбалансированным источни-

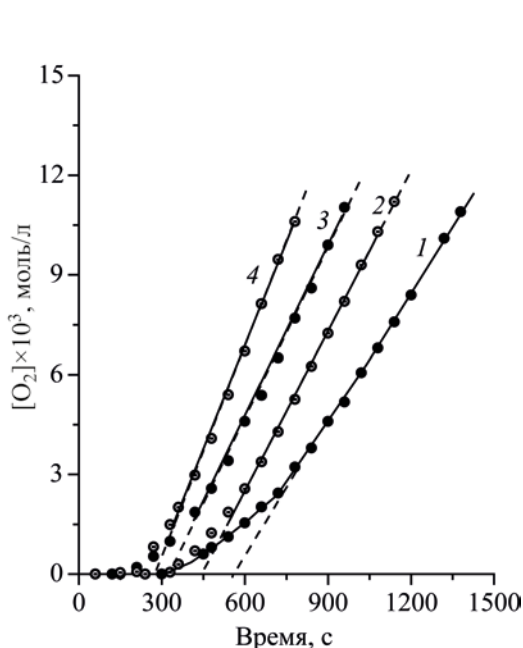


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода двойной системой ЭС–СК: 1, 2, 3, 4 – при 333, 338, 340 и 343 К соответственно. $[ЭС] = 0.52$, $[СК] = 9.9 \times 10^{-4}$ моль/л; растворитель БУХ.

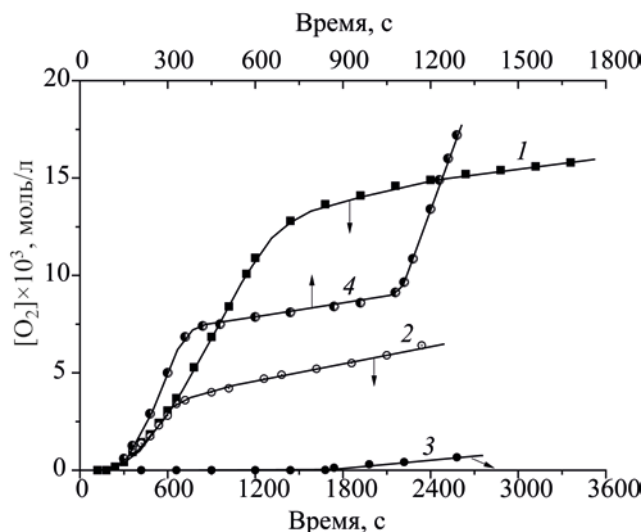


Рис. 2. Кинетические кривые окисления двойной системы ЭС–СК: 1 – при $[ЭС] = 0.52$, $[СК] = 5.3 \times 10^{-4}$ моль/л; 2 – исходные условия оп. 1 – на 11-ой мин опыта введено 4.0×10^{-4} моль/л бензилтриэтиламмоний хлорида (БТЭХА); 3 – условия оп. 2, в исходную реакционную смесь введен БТЭХА; 4 – при $[ЭС] = 0.52$, $[СК] = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л; на 17-й мин опыта введено 0.5 моль/л ЭС. Растворитель БУХ, 343 К.

ком излучения DH-2000-BAL фирмы Ocean Optics, США. Оптическое разрешение данного прибора в исследуемом диапазоне длин волн было не менее 0.05 нм, а соотношение сигнал : шум составляло 250 : 1. Для компьютерной обработки спектров использовали программу OOI Base32. Первоначальный вид спектров корректировали последовательным вычитанием фонового поглощения исследуемого раствора до начала прогрева и фонового поглощения раствора в момент окончания прогрева. Техника эксперимента детально изложена в [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены примеры кинетических кривых окисления двойной системы ЭС–СК; период индукции окисления тем больше, чем ниже температура опыта. Факт воспроизведения в публикуемой работе данных [29] в виде кинетических кривых с отчетливо выраженными индукционными периодами (окисление двойных систем с ТСК и HClO_4 шло без периодов индукции) явился положительным знаком, т.к. в течение долгого времени после публикации были сомнения в достоверности

исходных экспериментальных данных работы: в частности, ускорение окисления в начале реакции легко было связать с наличием посторонней ингибирующей окисление примеси в исходных реактивах, расходуемой в ходе опыта.

В [29] скорости окисления измеряли, снимая индукционный период введением CuCl_2 . В данной работе оперировали величинами максимальных скоростей окисления двойной системы ЭС–СК, которые находили по наклонам пунктирных прямых, продолжающих прямолинейные участки экспериментальных кривых поглощения кислорода (см. рис. 1).

Для установления степени схожести окисления двойной системы ЭС–СК и предыдущих систем ЭС–ХК и ЭС–ТСК выполнили опыты-тесты – экспериментальные приемы наработки прежних исследований систем ЭС–кислота [24, 31, 32]. В частности, кривые 2, 3 (рис. 2) представляют собой результаты опытов окисления системы ЭС–СК (опыт 1 и опыт 2) в присутствии бензилтриэтиламмонийхлорида (БТЭХА). Последний, будучи введенным в развившуюся реакцию

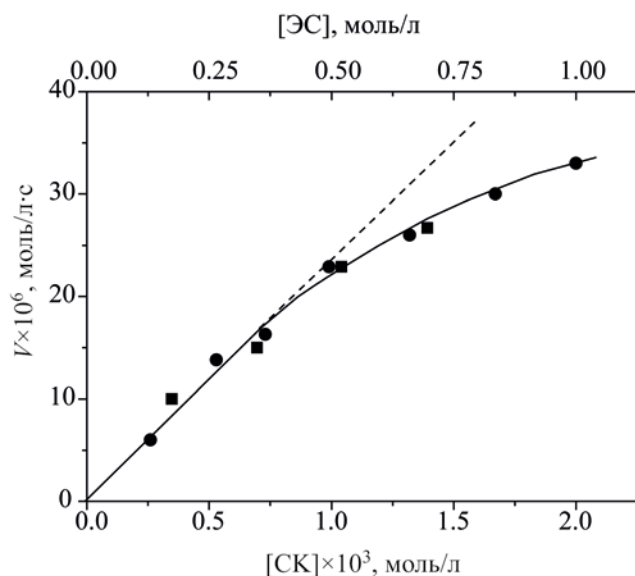


Рис. 3. Зависимости скорости поглощения кислорода двойной системой ЭС–СК от концентрации компонентов: ■ – от [ЭС] при [СК] = 9.9×10^{-4} моль/л; ● – от [СК] при [ЭС] = 0.52 моль/л. Растворитель БУХ, 343 К.

окисления двойной системы, тормозит поглощение O_2 (кривая 2, рис. 2); результат этот качественно схож с изученным ранее торможением хлоридами окисления системы ЭС–ТСК [31]. При введении БТЭХА в исходную систему, окисление практически не выходит из периода индукции (кривая 3, рис. 2).

Для сравнения, другая двойная система ЭС–ТСК реагировала на введение хлорида несколько иначе: эффект торможения был одинаков при введении хлорида и в ходе реакции, и в исходную реакционную смесь [31]. Ответ на вопрос о причине автозамедления окисления после 24-ой мин (кривая 1, рис. 2) получен в результате эксперимента с повторным вводом в реактор эпоксида стирола (кривая 4, рис. 2): замедление окисления обусловлено не дезактивацией катализатора, как можно было предположить, а израсходованием эпоксида – реагента двойной системы. Это обстоятельство позволило, используя только данные по кинетике окисления, оценить выход реагирующих с кислородом свободно-радикальных частиц, зная максимальную скорость окисления V_{O_2} и оценив среднюю скорость расхода эпоксида $V_{ЭС} = [ЭС]_0/t$, где t – время опыта до замедления поглощения кислорода. Для трех опытов величины

$100 \times (V_{O_2}/V_{ЭС})$ оказались равными 3.4, 3.8, 3.25%, средняя величина выхода $\sim 3.5\%$. Аналогичная величина для двойной системы ЭС–ТСК составляет 3.9% [24]. Близкие величины для двух систем указывают на сходство реакций окисления.

Используя стандартную иодометрическую методику титрования [33], в отдельных опытах установили, что в оксидах двойной системы ЭС–СК накапливается пероксид, количественно выделяющий иод из иодистого калия в растворе уксусной кислоты за время около 4 мин. Высокая скорость выделения иода указывает на образование при окислении пероксида водорода; H_2O_2 образуется и при окислении системы ЭС–ТСК [32], схожесть систем и в этом случае очевидна. В двух опытах при [ЭС] = 0.52, [СК] = 9.9×10^{-4} моль/л определили содержание H_2O_2 в оксидах и его выход при окислении в расчете на поглощенный кислород, $100 \times ([H_2O_2]/[O_2]) = 39\%$. Величина эта весьма близка к 40%, аналогичной характеристике окисления другой системы – ЭС–ТСК [32].

Зависимости скорости окисления от концентрации компонентов двойной системы ЭС–СК представлены на рис. 3, величины частных порядков реакции по эпоксиду и кислоте близки и равны 0.72 ± 0.05 .

При [ЭС] = 0.52, [СК] = 9.9×10^{-4} моль/л и температурах 333, 338, 340, 343 К измерены скорости окисления, равные $(13.3, 17.2, 18.6, 22.9) \times 10^{-6}$ моль/л·с соответственно. По этим данным в аррениусовских координатах рассчитана величина энергии активации окисления $E_a = 50 \pm 5$ кДж/моль. Выражение эффективной константы скорости в полном виде $k = 2.4 \times 10^5 \exp(-50 \text{ кДж/моль}/RT)$, $V = k[ЭС]^{0.72}[СК]^{0.72}$. Для корректного сравнения величин эффективных бимолекулярных констант скорости окисления двойных систем с серной и хлорной кислотами, аппроксимируем выражение V_{O_2} пары ЭС–СК простым равенством: $V = k_6[ЭС]^1[СК]^1$; расчет по наклону пунктирной прямой рис. 3 дает $k_{6(СК)} = 4.7 \times 10^{-2}$ л/моль·с. Расчет по данным рис. 2 и рис. 4 (см. ниже) дает величину $k_{6(ХК)} \approx 0.95$ л/моль·с, т.е. в растворе БУХ при 343 К хлорная кислота в ~ 20 раз активнее в качестве катализатора окисления системы ЭС–СК [23].

Надежное подтверждение идентичности механизма окисления двойных систем ЭС–СК и

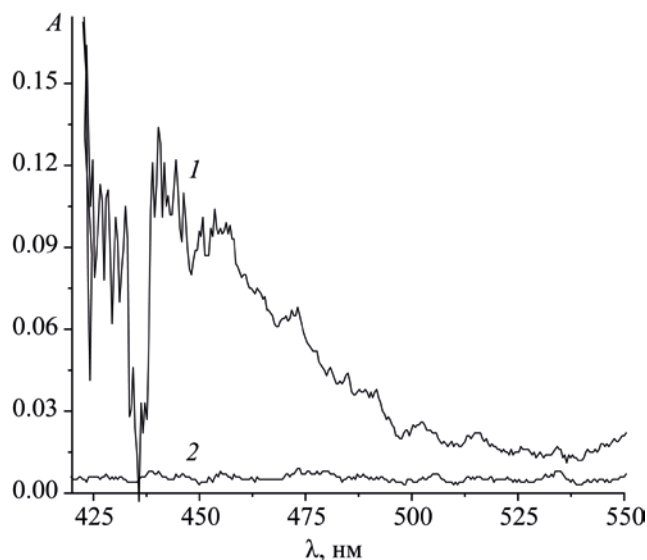


Рис. 4. Разностные спектры поглощения пиридинового илида фенилметилена, образующегося в растворе системы ЭС–СК–пиридин: 1 – при продолжительности реакции 1800 с; 2 – в условиях индукционного периода реакции 300 с. Условия опыта: $[ЭС] = 1.04$, $[СК] = 6.0 \times 10^{-3}$, $[Py] = 0.25$ моль/л, растворитель БУХ, температура 343 К, A – интенсивность поглощения.

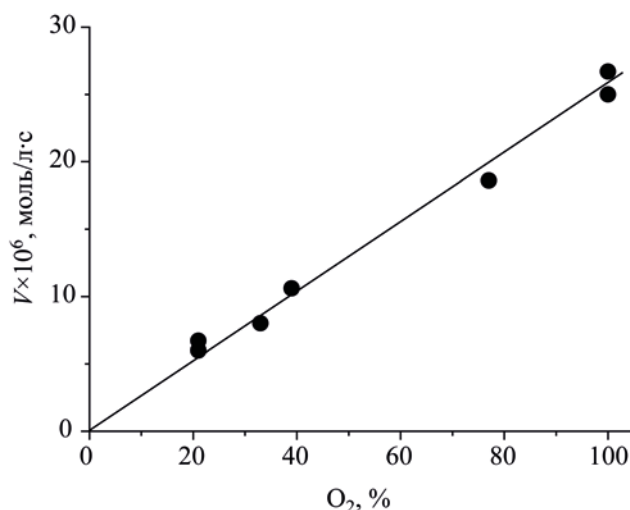


Рис. 5. Зависимость скорости окисления двойной системы ЭС–СК от процентного содержания кислорода в газовой смеси-окислителе O_2 – N_2 . $[ЭС] = 0.69$, $[СК] = 9.9 \times 10^{-4}$ моль/л, БУХ, 343 К.

ЭС–ТСК через промежуточное образование фенилметилена – частицы карбеновой природы [37], способной присоединять кислород, приведено на рис. 4. Спектр 1 поглощения иминиевого илида, продукта взаимодействия пиридина с фенилметиленом ($\lambda_{\max} = 450$ нм) [34–37] в растворе ЭС–СК получен в условиях развившейся реакции (1800 с), а спектр 2 – в условиях индукционного периода (300 с).

Зависимость скорости окисления от содержания кислорода в газовой смеси приведена на рис. 5; видно, что скорость окисления прямо пропорциональна концентрации кислорода, т.е. механизм окисления двойной системы ЭС–СК, как и поглощение кислорода системами ЭС–ТСК и ЭС–ХК, отличается от привычного механизма радикально-цепного окисления углеводородов, при реализации которого скорость окисления перестает зависеть от $[O_2]$ уже при содержании ~10 об.% O_2 в газовой смеси [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная работа завершает ряд исследований реакций окисления кислородом двойных

систем эпексид стирола–сильная кислота в растворе БУХ. Нет в этом ряду исследования окисления такой двойной системы как ЭС–HCl, т.к. соляная кислота не вызывает поглощения кислорода двойной системой из-за тормозящего действия хлорид-аниона [31]. Главное в совокупном итоге двадцатипятилетнего изучения окисления трех двойных систем (ЭС–ТСК, ЭС–ХК и ЭС–СК) состоит в доказанности существования окислительного маршрута превращения ЭС, параллельного основному гетеролитическому пути расщепления эпексида под действием кислот [22]. Впервые показано для систем с ТСК, ХК и СК, что поглощение кислорода в двойных системах обусловлено появлением карбена фенилметилена – промежуточной активной частицы, способной в триплетном состоянии реагировать с кислородом $[C_6H_5HC: + O_2 \rightarrow C_6H_5CHOO]$ (карбониллоксид) [26, 39–41]; $2C_6H_5CHOO \rightarrow 2C_6H_5CHO$ (бензальдегид) + O_2], а в отсутствие кислорода разрушать гидропероксиды. Примечательно, что скорости разрушения гидропероксидов оказались близкими к скоростям поглощения кислорода в идентичных условиях [25, 31].

При сопоставлении процессов окисления трех вышеупомянутых двойных систем ЭС–кислота элементы сходства таковы:

1) в системах с ТСК, ХК и СК поглощение кислорода обусловлено появлением карбена фенилметилена, промежуточной активной частицы, реагирующей с кислородом, а в отсутствие O_2 способной разрушать гидропероксиды [25–26];

2) в системах с СК и ТСК близки величины выходов промежуточных частиц, реагирующих с кислородом; выходы в расчете на израсходованный ЭС составляют 3.5–4%;

3) в этих же системах весьма близки выходы H_2O_2 в расчете на поглощенный кислород; они близки к 40%;

4) введение хлористых солей лития, натрия и алкилзамещенного аммония [31] эффективно тормозит окисление систем с ТСК, ХК и СК, хотя детали такого торможения для систем с СК и ТСК различаются.

Вышеперечисленные пункты (2, 3, 4) убедительно схожи в главном механизме окисления трех систем ЭС–кислота: они реализуются через промежуточное образование карбена фенилметилена.

Элементы различия, свойственные процессам окисления трех исследованных двойных систем:

1) различаются выражения скоростей окисления через концентрации реагентов: $V_{ТСК} = k_{ТСК}[ЭС]^0[ТСК]^1$, $V_{ХК} = k_{ХК}[ЭС]^1[ХК]^1$, $V_{СК} = k_{СК}[ЭС]^{0.72}[СК]^{0.72}$;

2) каталитическая активность кислот в окислении трех двойных систем резко различается и падает в ряду: $ХК > СК > ТСК$, т.е. анионы сильных кислот явно участвуют в окислительных реакциях двойных систем, что позволяет говорить о зависимости механизма окисления от природы кислоты;

3) экспериментально подтверждено наличие индукционного периода окисления системы ЭС–СК, свидетельствующее о промежуточном комплексобразовании или об образовании лабильного продукта, предшественника появления карбена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам Государственного задания: № государственной регистрации АААА–А19–119071890015–6, № государственной регистрации АААА–А19–119070790003–7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петров Лев Васильевич, вед.н.с., к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9598-3748>

Спирин Максим Геннадьевич, вед.н.с., к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3761-1468>

Соляников Вячеслав Маркович, вед.н.с., д.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8118-9367>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соляников В.М. Кинетика и механизм конкуренции гомо- и гетеролитических реакций в катализированном жидкофазном окислении углеводородов // Дисс.... докт. хим.наук. ОИХФ АН СССР. Черноголовка, Московской обл., 1985. 120 с. [Solyanikov V.M. Kinetics and mechanism of competition of homo- and heterolytic reactions in catalyzed liquid-phase oxidation of hydrocarbons // Diss. Doct. Chem. Sciences. OIHF of the USSR Academy of Sciences, Chernogolovka].
2. Imhausen A. Die Fettsäure – Synthese und ihre Bedeutung für die Sicherung der deutschen Fettversorgung // Kolloid – Zeitschrift. 1943. В. 103. S. 105–108. <https://doi.org/10.1007/BF01502087>
3. Langenbeck W., Pritzkow W. Untersuchungen über den Mechanismus der Paraffinoxidation, 2 Teil // Fette, Seifen, Anstrichmittel. 1953. V. 55. № 8. P. 506–511. <https://doi.org/10.1002/lipi.19530550805>
4. Wietzel G. Herstellung Synthetischer Fettsäuren durch Oxydation von Paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit molekularen Sauerstoff // Chem. Eng. Sci. 1954. V. 3. Supplement 1. P. 17–30. IN1-IN4. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(54\)80003-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(54)80003-0)
5. Оберемко А.В., Перченко А.А., Денисов Е.Т., Александров А.Л. Роль спиртов при торможении реакции окисления парафинов стеаратом марганца // Нефтехимия. 1971. Т. 11. № 2. С. 229–235 [Oberemko A.V., Perchenko A.A., Denisov E.T., Aleksandrov A.L. The role of alcohols in inhibiting the oxidation reaction of paraffins with manganese stearate // Petrol. Chemistry. 1971. V. 11. № 2. P. 229–235].
6. Перченко А.А., Оберемко А.В. О функции марганцевого катализатора в реакции окисления *n*-тетракозана кислородом воздуха // Нефтехимия. 1974. Т. 14. № 3. С. 217–223 [Perchenko A.A., Oberemko A.V. On the function of a manganese catalyst in the oxidation reaction of *n*-tetracosane with air oxygen // Petrol. Chemistry. 1974. V. 14. № 3. P. 217–223].

7. Kenji Miyamoto, Kou Okuro, Hiromichi Ohta. Substrate specificity and reaction mechanism of recombinant styrene oxide isomerase from *Pseudomonas putida* S12 // *Tetrahedron Lett.* 2007. V. 48. P. 3255–3257. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.016>
8. Weil T, Kotke M., Kleiner Ch.M., Schreiner P.R. Bronsted acid – type organocatalysis: alcoholysis of styrene oxides // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 8. P. 1513–1516.
9. Tan N., Yin Sh., Li Y., Qiu R., Meng Z., Song X., Luo Sh., Au Ch.-T., Wong W.-Y. Synthesis and structure of an air-stable organobismuth triflate complex and its use as a high-efficiency catalyst for the ring opening of epoxides in aqueous media with aromatic amines // *J. Organomet. Chem.* 2011. V. 696. № 8. P. 1579–1583.
10. 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>
11. 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 О- 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 N.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>].
12. Morgan K.M., Ellis J.A., Lee J., Fulton A., Wilson S.L., Dupart P.S., Dastoori R. Thermochemical studies of epoxides and related compounds // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. № 2. P. 4303–4311. <https://doi.org/10.1021/jo40028671>
13. Phyu Thin Wai, Pingping Jiang, Yirui Shen, Pingbo Zhang, Qian Gu, Yan Leng. Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products // *Royal Soc. of Chemistry.* 2019. V. 9. P. 38119–38136. <https://doi.org/10.1039/C9RA05943A>
14. Jixing Wang, Binqiang Xie, Huan Yang, Xiaorong Yu, Gaoschen Su, Zhu Meng, Li Wang. Epoxy coating with excellent anticorrosion and PH-responsive performances based on DEAEMA modified mesoporous silica nanomaterials // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2022. V. 634. I. 127951. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127951>
15. Zhijun Li, Yi He, Siming Yan, Hongjie Li, Jiao Chen, Chen Zhang, Changhua Li, Yang Zhao, Yi Fan, Changhe Guo. A novel silk fibroin-graphene oxide hybrid for reinforcing corrosion protection performance of waterborne epoxy coating // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2022. V. 634. I. 127959. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127959>
16. Yu Fang, Wang Xiang, Zhang Zhao. Research progress of nanofillers for epoxy anti-corrosion coatings // *J. of Chinese Soc. for corrosion and protection.* 2023. V. 43. P. 220–230. <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2022.087>
17. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // *Труды ВИАМ. Композиционные материалы.* 2021. № 7 (101). С. 73–85. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-7-73-85>
18. Parker R.E., Isaacs N.S. Mechanisms of epoxide reactions // *Chem. Revs.* 1959. V. 59. № 4. P. 737–799. <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>
19. 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>
20. Gorzynski Smith J. Synthetically useful reactions of epoxides // *Synthesis.* 1984. № 8. P. 629. <https://doi.org/10.1055/s-1984-30921>
21. Петров Л.В., Психа Б.Л., Соляников В.М. Оценка конкурентной способности радикального и нерадикального механизмов в кислотно-каталитическом окислении эпоксида стирола // *Нефтехимия.* 2009. Т. 49. № 3. С. 263–267 [Petrov L.V., Psikha B.L., Solyanikov V.M. Assessment of the competitiveness of the radical and nonradical mechanisms in the acid-catalyzed oxidation of styrene epoxide // *Petrol. Chemistry.* 2009. V. 49. № 3. P. 245–249. <https://doi.org/10.1134/S0965544109030104>].
22. Петров Л.В., Соляников В.М. Кислотный катализ окисления эпоксида стирола молекулярным кислородом // *ДАН.* 1996. Т. 350. № 3. С. 357–360 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Acid catalysis of oxidation of styrene epoxide by molecular oxygen // *Dokl. Phys. Chem.* 1996. V. 350. № 1–3. P. 252–255].
23. Петров Л.В., Соляников В.М. Закономерности мягкого окисления и брутто превращения эпоксида стирола в присутствии следовых количеств хлорной кислоты // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 6. С. 467–472 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Mild oxidation of styrene epoxide in the presence of trace perchloric acid // *Petrol. Chemistry.* 2011. V. 51. № 6. P. 458–464. <https://doi.org/10.1134/S0965544111060144>].
24. 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].
25. Петров Л.В., Соляников В.М. Разложение гидропероксидов, сопряженное с превращением эпоксида стирола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 225–231 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Hydroperoxide degradation coupled with the conversion of styrene epoxide in the presence of *p*-toluenesulfonic acid // Petrol. Chemistry. 2005. V. 45. № 3. P. 202–208].
26. Петров Л.В., Спиринов М.Г., Соляников В.М. Фенилметилена – интермедиат реакции катализируемого хлорной кислотой поглощения кислорода эпоксидом стирола в полярном растворителе // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1499–1503 [Petrov L.V., Spirin M.G., Solyanikov V.M. Phenylmethylen, an intermediate of perchloric acid catalyzed oxygen absorption by styrene oxide in a polar solvent // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 8. P. 1499–1503. <https://doi.org/10.1007/S11172-019-2583-3>].
27. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Concepcion P., Fornes V., Garcia H. Graphene Oxide as an acid catalyst for the room temperature ring opening of epoxides // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 44. P. 5443–5445. <https://doi.org/10.1039/C2CC31385E>
28. Пенцак Е.О., Гордеев Е.Г., Анаников В.П. Карбокатализ: от тримеризации ацетилену к современному органическому синтезу. Обзор // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 492–493. № 1. С. 70–103. <https://doi.org/10.31857/S268695352004007X>
29. Петров Л.В., Соляников В.М. Окисление кислородом систем, содержащих эпоксид стирола и серную кислоту; эффект солей меди и кобальта // Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 6. С. 438–443 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Oxygen oxidation of systems containing styrene epoxide and sulfuric acid: the effect of copper(II) and cobalt(II) // Petrol. Chemistry. 2000. V. 40. № 6. P. 399–404].
30. Петров Л.В., Соляников В.М. Поглощение кислорода тройной системой эпоксид стирола–хлорид меди(II)–ионол // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 11–15. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070086> [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Oxygen absorption by the ternary styrene epoxyde–copper(II) chloride–ionol system in a methanol solution // Russ. J. Phys. Chemistry B. 2021. V. 15. № 4. P. 599–603. <https://doi.org/10.1134/S1990793121040084>].
31. Петров Л.В., Соляников В.М. Ингибирование галогид-ионами мягкого окисления кислородом эпоксида стирола в кислом спиртовом растворе // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 362–370 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Inhibition of mild oxidation of styrene epoxide by oxygen in acidic alcohol solution by halide ions // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 327–334. <https://doi.org/10.1134/S096554411205009X>].
32. Петров Л.В., Соляников В.М. Кинетика образования пероксида водорода при окислении эпоксида стирола кислородом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 199–203 [Petrov L.V., Solyanikov V.M. Kinetics of hydrogen peroxide formation during oxidation of styrene epoxide by dioxygen in the presence of *para*-toluene sulfonic acid // Petrol. Chemistry. 2003. V. 43. No. 3. P. 177–181].
33. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 309 с.
34. Admasu A., Gudmundsdóttir A.D., Platz M.S. Laser flash photolysis study of phenylcarbene and pentafluorophenylcarbene // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 3832–3840. <https://doi.org/10.1021/jp963332S>. Corpus ID: 94468404
35. Admasu A., Platz M.S., Marcinek A., Michalak J., Gudmundsdóttir A.D., Gebicki J. Laser flash photolysis study of phenylcarbene, *o*-tolylcarbene and mesitylcarbene // J. Phys. Org. Chem. 1997. V. 10. P. 207–220. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1395\(199704\)10:4<207::AID-POC883>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1395(199704)10:4<207::AID-POC883>3.0.CO;2-8). Corpus ID: 97496643
36. Хлебников А.Ф., Новиков М.С., Костиков Р.Р. Иминиевые илиды из карбенов и карбеноидов: генерирование и применение в синтезе // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. С. 183–205. <https://doi.org/10.1002/chin.200535270> [Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Kostikov R.R. Iminium ylides from carbenes and carbenoids: generation and synthetic applications // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 2. P. 171–192. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n02ABEH000973>].
37. Петров Л.В., Психа Б.Л., Спиринов М.Г. Идентификация фенилметилена в спиртово-водных растворах в присутствии пиридина и пероксида водорода // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 8. С. 1560–1567. eLIBRARY ID: 46497496 EDN: TGLEJJ [Petrov L.V., Psikha B.L., Spirin M.G. Identification of phenylmethylen in alcohol water solutions in presence of pyridine and hydrogen peroxide // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2021. V. 70. № 8. P. 1560–1567. <https://doi.org/10.1007/S11172-021-3252-X>].

38. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 376 с.
39. Scaiano J.C., McGimpsey W.G., Casal H.L. Generation and transient spectroscopy of substituted diaril carbonyl oxides // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 7. P. 1612–1616. <https://doi.org/10.1021/jo00268a023>
40. Bunelle W.H. Preparation, properties, and reactions of carbonyl oxides // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 3. P. 335–362. <https://doi.org/0009-2665/91/0791-0335>
41. Назаров А.М., Чайникова Е.М., Калиниченко И.А., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л., Комиссаров В.Д. Абсолютные константы скорости гибели арилзамещенных карбонилов // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 4. С. 677–681 [Nazarov A.M., Chainikova E.M., Kalinichenko I.A., Hursan S.L., Safiullin R.L., Komissarov V.D. Absolute constants of the rate of death of aryl-substituted carbonyloxides // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 1999. V. 48. P. 672–676].