



Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 542.3.08; 542.943; 544.47; 547-311

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27009

Поглощение кислорода спиртово-водными растворами тройной системы эпоксид стирола – гидрохинон – пиридин**Л. В. Петров^{1✉}, Б. Л. Психа¹, В. М. Соляников¹**

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия,
e-mail: plv@icp.ac.ru

Поступила в редакцию: 20.10.2024 г.; после доработки: 27.11.2024 г.; принята в печать 27.11.2024 г.

Аннотация – Эпоксиды известны как важные интермедиаты биотрансформации ароматических и олефиновых веществ, каталитически расходуемые в присутствии кислот и солей переходных металлов. Обнаружено и кинетически изучено поглощение кислорода в реакторе манометрической установки тройной системой эпоксид стирола – гидрохинон – пиридин (ЭС – ГХ – Р_у). Скорость окисления в водном трет-бутаноле при объемном соотношении *t*-BuOH : H₂O = 4 : 1 аппроксимируется выражением $V = k [\text{ЭС}]^1 [\text{Р}_y]^1 [\text{ГХ}]^{0.3}$. Величина эффективной энергии активации, рассчитанная по температурной зависимости начальной скорости окисления, $E_a = 36 \pm 3,0$ кДж/моль. Изучение расходования компонентов тройной системы с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии показало, что в отличие от ЭС и ГХ, пиридин не расходуется в ходе окисления. Эти данные свидетельствуют о каталитическом механизме действия пиридина в тройной системе.

Ключевые слова: Окисление молекулярным кислородом, катализ, эпоксид стирола, гидрохинон, пиридин, трет-бутанол, вода.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 542.3.08; 542.943; 544.47; 547-311

DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27009

Oxygen absorption by alcohol-aqueous solutions of the ternary styrene epoxide – hydroquinone – pyridine system**Lev V. Petrov^{1✉}, Boris L. Psikha¹, and Vyacheslav M. Solyanikov¹**

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry, Russian
Academy of Sciences, Moscow Region, Chernogolovka, Russia, e-mail: plv@icp.ac.ru

Received: October 20, 2024; Revised: November 27, 2024; Accepted: November 27, 2024

Abstract – Epoxides are known as important intermediates in the biotransformation of aromatic and olefinic substances, which catalytically are consumed in the presence of acids and transition metal salts. The absorption of oxygen in the reactor of a manometric installation by the ternary system styrene epoxide – hydroquinone – pyridine (SE – HQ – Py) was discovered and

kinetically studied. The oxidation rate in aqueous tert-butanol at a volume ratio of $t\text{-BuOH} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$ is approximated by the expression $V = k [\text{SE}]^1[\text{Py}]^1[\text{HQ}]^{0.3}$. The value of the effective activation energy, calculated from the temperature dependence of the initial oxidation rate, $E_a = 36 \pm 3.0$ kJ/mol. A study of the consumption of the components of the ternary system using high-performance liquid chromatography, as opposed to SE and HQ, showed that pyridine is not consumed during oxidation. These data indicate a catalytic mechanism of pyridine action in the ternary system.

Keywords: Oxidation with molecular oxygen, catalysis, styrene epoxide, hydroquinone, pyridine, tert-butanol, water.

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксиды, многотоннажные химические продукты, с которыми в настоящее время в промышленности и быту сталкивается значительное количество населения [1, 2], важные интермедиаты биосинтеза, производные биотрансформации ароматических и олефиновых веществ [3]. Например, стирол использующийся в производстве пластмасс, синтетических каучуков, смол в результате вдыхания паров, прямого контакта проникает в организм людей и животных. В результате такого попадания образуется эпоксид стирола, основной лабильный метаболит первого этапа превращения стирола. Он известен также и как загрязнитель окружающей среды, появляющийся из природных и антропогенных источников, таких как табачный дым, выхлопные газы автомобилей. Отмечена его способность связываться ковалентно с нуклеофильными остатками белков крови *in vivo* и *in vitro*, вызывать рак у экспериментальных животных. Среди продуктов последующего метаболического превращения эпоксида стирола в людской моче обнаружены различные продукты окисления боковой цепи, такие как миндальная и фенилглиоксиловая кислоты [1–3].

Широкое использование эпоксидов базируется на их способности превращаться по гетеролитическим реакциям с каталитическим раскрытием оксиранового кольца в присутствии кислот и солей переходных металлов [4–8], в частности, органометаллокомплексов [9–13]. Активное изучение тройных систем эпоксид-металл-амин, где металл – соли и комплексы церия, кобальта, меди, железа, хрома, висмута – проводится в последние десятилетия с целью поиска условий синтеза практически ценных химических реагентов, материалов, в том числе исходных материалов для получения медпрепаратов [14–21].

Способность к вариативному расходованию эпоксидов в конкурентных гетеро- и гомолитических реакциях кислотно-катализируемого превращения эпоксида стирола и его производных при невысоких температурах в присутствии сильных минеральных кислот выявлена сравнительно недавно [22]. Доля образования гомолитических интермедиатов (карбены, свободные радикалы) в таких двойных эпоксидно-кислотных системах невелика, но в тройных системах, в атмосфере кислорода, при катализируемом кислотами или

солями металлов превращении эпоксидов (стирола, циклогексена и др.) способна многократно возрастать в присутствии антиоксидантных добавок, ароматических спиртов, аминов [23]. Цель настоящей работы – изучение новой тройной системы на основе эпоксида стирола, быстро поглощающей молекулярный кислород в мягких температурных условиях в полярной аквасодержащей среде, потенциально интересной в плане расширения представлений о возможных биохимических реакциях с участием ее компонентов, эпоксида стирола, гидрохинона и пиридина, в клетках живых систем.

Экспериментальное обнаружение явления поглощения кислорода тройной системой (ТрС) эпоксид стирола (ЭС) – гидрохинон (ГХ) – пиридин (Рy) побудило обратиться к немногочисленным литературным источникам данных по реакциям эпоксидов в присутствии циклического ароматического амина пиридина. Авторы статей [24, 25] опубликовали результаты детальных исследований кинетики кислотно-каталитического превращения окиси этилена в растворе пиридина, т.е. в слабо полярной среде, в которой протон кислоты прочно связан с растворителем. Продукты реакции – галогенгидрин и 2-гидроксиэтилпиридиinium галоид.

Кинетика реакции окиси этилена сложна: порядки реакции по реагентам меняются с изменением концентрации кислот. Меняется при этом и соотношение скоростей накопления двух вышеупомянутых продуктов реакции превращения окиси этилена. Интересно, что некоторые более поздние результаты по кислотно-каталитическому окислению двойных систем эпоксид стирола – кислота [26] схожи с выводами, сделанными в [24, 25]. Так величины эффективных констант скорости окисления снижаются для кислот-катализаторов в ряду $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{ТСК}$ (*n*-толуолсульфокислота). В [24] приведен схожий по составу ряд кислот $\text{HClO}_4 > \text{HJO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{ТСК}$. Смысл обоих последовательностей одинаков: активность кислот в изученных реакциях качественно коррелирует с силой кислот-катализаторов. Главный же для авторов данной статьи вывод [24, 25] состоит в том, что каталитическим действием на реакцию окиси этилена растворитель, он же реагент, пиридин не обладает.

Объектами нашего изучения ранее были тройные окисляющиеся системы (ТрС) эпоксид стирола – гидрохинон – кислотный (или солевой) катализатор. В данной статье впервые сообщается о катализе основанием – пиридином окисления двойной системы ДС (эпоксид стирола – гидрохинон). Понятно, что выражение «катализ пиридином», использованное выше, носит предположительный характер. Адекватно ли оно природе окисления тройной системы: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, можно выяснить, изучив механизм окисления ТрС. Ниже приведены экспериментальные данные исследования кинетики поглощения кислорода ТрС (ЭС – ГХ – Рy).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения скорости поглощения кислорода проводили по стандартной методике на манометрической установке, оснащенной устройством

автоматической компенсации изменения давления кислорода (конструкция ИПХФ РАН), ошибка измерения $\pm 5\%$. Раствор исследуемой системы в кварцевом реакторе, нагревали до температуры опыта при энергичном перемешивании в течение трех минут, после чего измеряли поглощение O_2 . Скорость окисления рассчитывали по тангенсу наклона касательной к начальному участку кинетической кривой. Кинетику расходования и накопления реагентов в тройной системе изучали в опытах, проводившихся в барботажном реакторе.

Содержание эпоксида стирола, бензальдегида (БА), пиридина, гидрохинона и бензохинона (БХ) в пробах контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Ошибка определения до 10%. Пробы (0,5 мкл) через дозатор вводили в стеклянные колонки жидкостного хроматографа «ГПЦ» (Чехия) с УФ-детектором LCD 2563. Для определения Ру, ГХ и БХ использованы фильтры 313 и 254 нм, стеклянная колонка (150×3 мм) с наполнителем Separon SGX C18 (~ 5 мкм); элюент метанол : ацетонитрил : вода (60 : 30 : 10) об.%, Р ~ 10 МПа, скорость потока 0,2 мл/мин. При анализе эпоксида и бензальдегида применялся фильтр 254 нм и стеклянная колонка (150×3 мм) с наполнителем Separon SGX CN (~ 5 –7 мкм); элюент эталонный гептан – ИПС (0,1 % об.), Р ~ 5 МПа, 0,5 мл/мин. В работе использованы очищенные двухкратной ректификацией пиридин и двухкратной вакуумной ректификацией эпоксид стирола («Sigma-Aldrich», 97%). Смешанный растворитель БУВ готовили из трет-бутанола и водного бидистиллата, взятых в объемном соотношении $t\text{-BuOH} : H_2O = 4 : 1$; спирт марки «ЧДА» и гидрохинон марки «Hydrohinon reimest» (AppliChem) использованы без дополнительной подготовки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подбор растворителя. На рисунке 1 представлен результат поиска состава растворителя, удобного для изучения реакции окисления ТрС (ЭС – ГХ – Ру). В трет-бутаноле окисление практически не идет, введение воды ускоряет поглощение кислорода. Исходя из этих данных, для работы был выбран состав растворителя трет-бутанол – вода (БУВ) при объемном соотношении спирт: вода = 4 : 1. В растворителе БУВ изучили кинетические закономерности окисления ТрС.

Скорости окисления ТрС. На рисунке 2 приведены примеры кинетических кривых и касательных к ним, по наклону которых определяли величины скорости окисления. Наличие отсечений на оси абсцисс рис. 2 связано с тем, что отсчет времени опыта начинали с момента погружения в термостат холодного ($t_{\text{комн}}$) кварцевого реактора: время нагрева рабочего раствора до температуры опыта 2–3 мин.

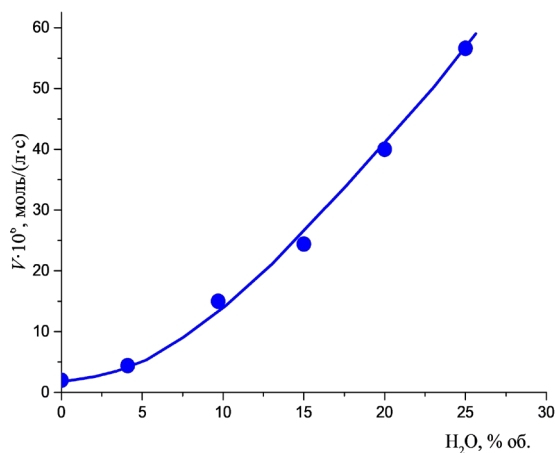


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода тройной системой (ЭС – ГХ – Ру) от объемного содержания воды в смеси ее с трет-бутанолом. [ЭС] = 0,52; [ГХ] = 0,037; [Ру] = 0,35 моль/л; 333 К.

Fig. 1. The dependence of the rate of oxygen absorption by the triple system (SE – HQ – Py) on the volume content of water in its mixture with tert-butanol. [SE] = 0.52, [HQ] = 0.037, [Py] = 0.35 mol/L, 333 K.

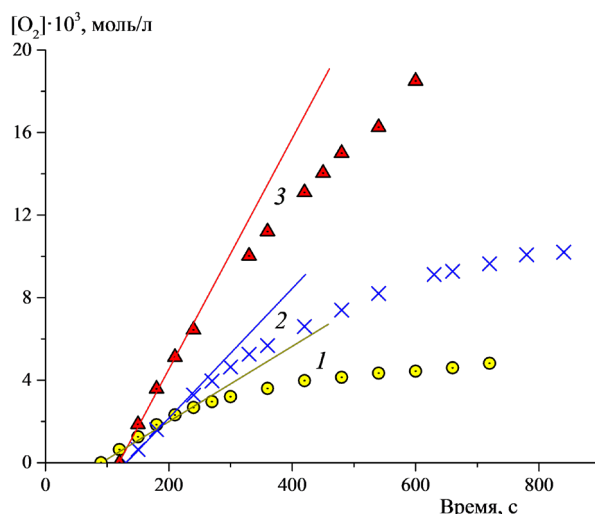


Рис. 2. Примеры кинетических кривых окисления ТрС (ЭС – ГХ – Ру) при [ЭС] = 0,7; [Ру] = 0,35 моль/л и концентрациях ГХ: 1 – $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – $6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – $8,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. БУВ, 333 К.

Fig. 2. Examples of Kinetic curves of TrS oxidation (SE – HQ – Py) at [SE] = 0.7, [Py] = 0.35 mol/L and HQ concentrations: 1 – 2.5×10^{-3} mol/L; 2 – 6.1×10^{-3} mol/L; 3 – 8.0×10^{-2} mol/L. BUA, 333 K.

Рисунок 3 демонстрирует зависимости скорости окисления V_{O_2} от концентраций трех компонентов изучаемой ТрС. Зависимости скорости от концентраций пиридина и эпоксида (кривые 1, 2 рис. 3) на начальных участках практически линейны, т.е. в первом приближении скорость окисления прямо пропорциональна [ЭС] и [Ру]. Зависимость от концентрации гидрохинона сложная, так называемая «кривая с насыщением»: при увеличении рабочей [ГХ] > 0,03 моль/л скорость практически перестает возрастать. Нередко объяснение такой формы кривой находят в предположении о промежуточном комплексобразовании реагентов, но этот способ объяснения явно не годится в случае кривой 3 рис. 3: на всем протяжении кривой 3 рабочие концентрации

эпоксида стирола и пиридина кратно превышают концентрации гидрохинона. Расчет по данным кривой 3 рис. 3 величины частного порядка реакции по гидрохинону ($n_{ГХ}$) дает значение $n_{ГХ} = 0,3 \pm 0,05$. Соответственно, в первом приближении скорость окисления выражается через концентрации трех компонентов как $V_{O_2} = k [ЭС]^1 [Py]^1 [ГХ]^{0,3}$, т.е. механизм поглощения кислорода тройной системой ЭС – ГХ – Py сложен.

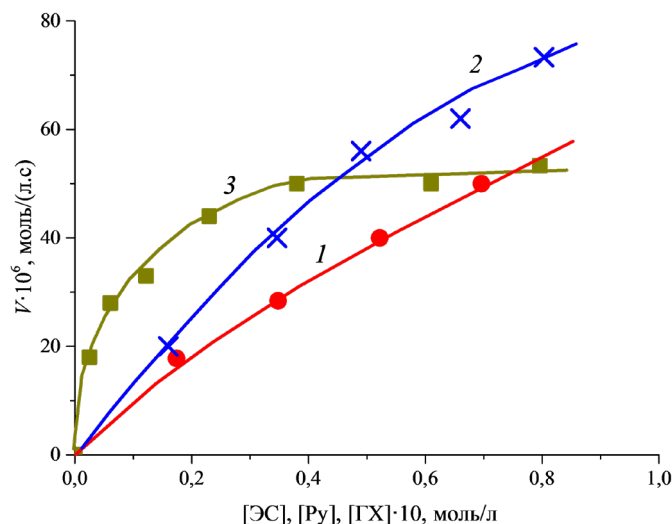


Рис. 3. Зависимости скорости поглощения кислорода тройной системой (ЭС – ГХ – Py): 1 – от [ЭС] при [ГХ] = 0,038 и [Py] = 0,35 моль/л; 2 – от [Py] при [ЭС] = 0,52 и [ГХ] = 0,037 моль/л; 3 – от [ГХ] при [ЭС] = 0,7 и [Py] = 0,35 моль/л. БУВ, 333 К.

Fig. 3. Dependences of the rate of oxygen absorption by the triple system (SE – HQ – Py): 1 – from [SE] at [HQ] = 0.038 and [Py] = 0.35 mol/L; 2 – from [Py] at [SE] = 0.52 and [HQ] = 0.037 mol/L; 3 – from [HQ] at [SE] = 0.7 and [Py] = 0.35 mol/L. BUA, 333 K.

Величина эффективной энергии активации реакции вычислена из температурной зависимости начальной скорости окисления, (рис. 4). $E_a = 36,0 \pm 3,0$ кДж·моль⁻¹.

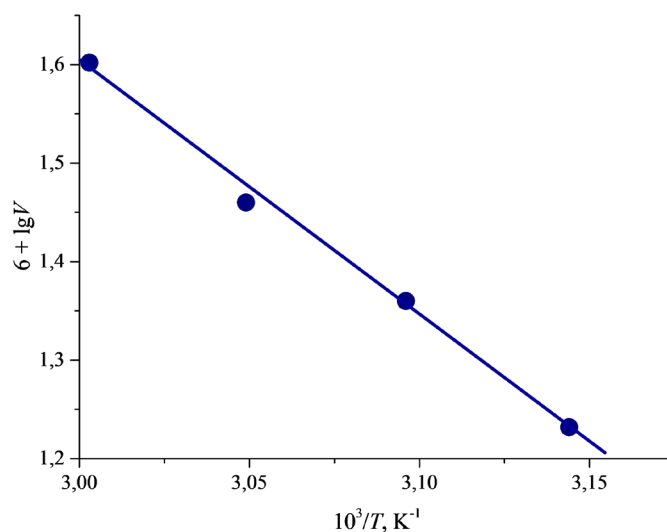


Рис. 4. Температурная зависимость скорости окисления TrC (ЭС – ГХ – Py) при [ЭС] = 0,52; [ГХ] = 0,037; [Py] = 0,35 моль/л.

Fig 4. Temperature dependence of the oxidation rate of TrS (SE – HQ – Py) at [SE] = 0.52, [HQ] = 0.037, [Py] = 0.35 mol/L.

Особенности предполагаемого механизма реакции окисления.

Исследуемая ТрС является первой в нашей практике системой с компонентом пиридином – органическим соединением с выраженными свойствами основания. Естественен интерес к эволюции такой системы в процессе опытов в атмосфере кислорода. На рисунке 5, соответственно, приведены результаты хроматографического изучения расщедования компонентов ТрС в барботажном реакторе. Эпоксид и гидрохинон расщедуются в ходе опыта. Скорость расщедования ГХ, рассчитанная по начальному наклону кривой 1 рис. 5, равна $V_{ГХ} = 1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), что вполонину меньше величины начальной скорости убьили эпоксида: $V_{ЭС} \approx 3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Измерения скорости поглощения кислорода в условиях рис. 5 дали величину $V_{O_2} \approx 4 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), т.е. скорость расщедования ЭС весьма близка к скорости окисления. Особый интерес, безусловно, представляет кривая 3 рис. 5, параллельная оси абсцисс. Параллельность означает, что пиридин в реакции не расщедуется и является необходимым компонентом ТрС, поскольку при его отсутствии окисление не происходит (рис. 3, кривая 2 идет из начала координат).

Для проверки надежности результата провели еще два опыта в условиях рисунка 5, но с иными концентрациями пиридина 0,18 и 0,6 моль/л (величины расчетных значений V_{O_2} при этих концентрациях пиридина равны $2,0 \cdot 10^{-5}$ и $6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)). Результат воспроизвелся: на протяжении обоих опытов исходная концентрация Ру оставалась неизменной, т.е. Ру, возможно, в ходе реакции действует как классический катализатор, не расщедуясь.

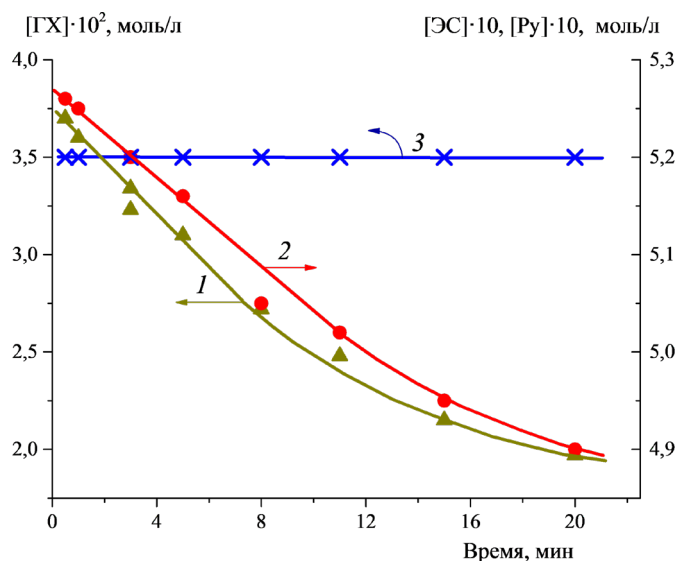


Рис. 5. Кинетические кривые превращения компонентов ТрС (ЭС – ГХ – Ру) в барботажном реакторе в атмосфере кислорода при $[ГХ] = 0,037$; $[ЭС] = 0,526$; $[Ру] = 0,35$ моль/л: 1 – гидрохинон; 2 – эпексид стирола; 3 – пиридин. БУВ, 333 К.

Fig. 5. Kinetic curves of transformation of TrS components (SE – HQ – Py) in a bubbling reactor in an oxygen atmosphere at $[HQ] = 0.037$, $[SE] = 0.526$, $[Py] = 0.35$ mol/L: 1 – hydroquinone; 2 – styrene epoxide; 3 – pyridine. BUV, 333 K.

Хроматографический анализ оксидатов ТрС показал, что при окислении ТрС (ЭС – ГХ – Ру) не накапливается бензальдегид, как это имеет место при

окислении двойной системы ЭС – кислота [22] и тройной системы ЭС – анилин – Cu(II) [28]. Тут отчетливое указание на разную природу (механизм) окисления в присутствии различных катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смысл данной работы – обнаружение неизвестной ранее реакции эпоксида стирола: в спиртово-водном растворителе тройная система эпоксид – гидрохинон – пиридин поглощает молекулярный кислород.

Отсутствие бензальдегида (C_6H_5CHO) в продуктах превращения тройной системы доказывает, что окисление не есть следствие образования карбена фенилметилена ($C_6H_5CH:$), как это происходит при кислотно-каталитическом превращении оксиранового цикла [22, 26, 27]. Предположительно, поглощению кислорода предшествует образование свободных радикалов по реакции эпоксида с 1,4-дигидроксибензолом (гидрохиноном), катализируемой пиридином, не расходующимся в ходе превращения тройной системы (рис. 5.).

Работа выполнена по теме Государственного задания: (FFSC-2024-0016).

ACKNOWLEDGEMENT

This study is part of a state assignment (Topic No. FFSC-2024-0016).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Korn M., Gfrörer W., Filser J.G., & Kessler W. (1994). Styrene-7,8 oxide in blood of workers exposed to styrene. *Arch. Toxicol.*, 68(8), 524–527. <https://doi.org/10.1007/S002040050107>.
2. Jágr M., Mráz J., Linhart I., Stánský V., & Pospíšil M. (2007). Synthesis and Characterization of Styrene Oxide Adducts with Cysteine, Histidine, & Lysine in Human Globin. *Chem. Res. Toxicol.*, 20(10), 1442–1452. <https://doi.org/10.1021/tx700057t>.
3. Jacober S.P., & Hanzlik R.P. (1986). Carbon-13 and Oxygen-18 Kinetic Isotope Effects on Methanolysis of p-nitrostyrene oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(7), 1594–1597. <https://doi.org/10.1021/ja00267a033>.
4. Parker R.E., & Isaacs N.S. (1959). Mechanisms of Epoxide Reactions. *Chem. Rev.*, 53(4), 737–799. <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>.
5. Schneider Ch. (2006). Synthesis of 1,2-Difunctionalized Fine Chemicals through Catalytic, Enantioselective Ring-Opening Reactions of Epoxides. *Synthesis.*, 23, 3919–3944. <https://doi.org/10.1055/s-2006-950348>.
6. Sabitha G., Satheesh Babu R., Rajkumar M., Srinivas Reddy Ch., & Yadav J.S. (2001). Highly regioselective ring opening of epoxides and aziridines using cerium (III) chloride. *Tetrahedron Lett.*, 42, 3955–3958. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00622-0).
7. Zhou Y.-X., Chen Y.-Z., Hu Y., Huang G., Yu S.-H., & Jiang H.-L. (2014). MIL-101-SO₃H: A Highly Efficient Brønsted Acid Catalyst for Heterogeneous Alcoholysis of Epoxides under Ambient Conditions. *Chem. A Eur. J.*, 20, 1–6. <https://doi.org/10.1002/chem.201404104>

8. Денисов Д.А., Новиков Р.А., Томилов Ю.В. (2021). Донорно-акцепторный бициклопропил, конфигурационно закрепленный дополнительным триметиленовым мостиком: синтез и катализируемое кислотами Льюиса тандемное раскрытие трехчленных циклов. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 8, 1568–1574.
9. Reddy L.R., Reddy M.A., Bhanumathi N., & Rao K.R. (2001). Cerium Chloride-catalysed cleavage of epoxides with aromatic amines. *Synthesis*, 6, 831–832.
10. Ollevier Th., & Lavie-Compain G. (2004). Bismuth triflate-catalyzed mild and efficient epoxide opening by aromatic amines under aqueous conditions. *Tetrahedron Lett.*, 45, 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.10.129>.
11. Zhang Y., Wang M., Li P., & Wang L. (2012). Iron-Promoted Tandem Reaction of Anilines with Styrene Oxides via C–C Cleavage for the Synthesis of Quinolines. *Org. Lett.*, 14(9), 2206–2209. <https://doi.org/10.1021/o1300391t>.
12. Weil T., Kotke M., Kleiner Ch.M., & Schreiner P.R. (2008). Bronsted Acid - Type Organocatalysis: Alcoholysis of Styrene Oxides. *Org. Lett.*, 10(8), 1513–1516. <https://doi.org/10.1021/o1800149y>.
13. Tan N., Yin Sh., Li Y., Qiu R., Meng Z., Song X., Luo Sh., Au Ch.-T., & Wong W.-Y. (2011). 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.*, 696(8), 1579–1583. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.12.035>.
14. Крылов А.В., Мохаммед А.Х., Егорова В.В., Борисова Е.Я., Борисова Н.Ю., Флид В.Р. (2012). Влияние растворителя на региоселективность раскрытия эпоксидного цикла оксида стирола О- и N-нуклеофилами в нейтральных и основных средах. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 6, 1119–1123.
15. Kenji Miyamoto, Kou Okuro, & Hiromichi Ohta (2007). Substrate specificity and reaction mechanism of recombinant styrene oxide isomerase from *pseudomonas putida* S12. *Tetrahedron Lett.*, 48, 3255–3257. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.016>.
16. Morgan K.M., Ellis J.A., Lee J., Fulton A., Wilson S.L., Dupart P.S., & Dastoori R. (2013). Thermochemical studies of epoxides and related compounds. *J. Org. Chem.*, 78(2), 4303–4311. <https://doi.org/10.1021/jo40028671>.
17. Phyu Thin Wai, Pingping Jiang, Yirui Shen, Pingbo Zhang, Qian Gu, & Yan Leng (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *The Royal Society of Chemistry*, 9, 38119–38136. <https://doi.org/10.1039/C9RA05943A>.
18. Jixing Wang, Binqiang Xie, Huan Yang, Xiaorong Yu, Gaoschen Su, Zhu Meng, & Li Wang (2022). Epoxy coating with excellent anticorrosion and PH-responsive performances based on DEAEMA modified mesoporous silica nanomaterials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127951. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127951>.
19. Zhijun Li, Yi He, Siming Yan, Hongjie Li, Jiao Chen, Chen Zhang, Changhua Li, Yang Zhao, Yi Fan, & Changhe Guo (2022). A novel silk fibroin-graphene oxide hybrid for reinforcing corrosion protection performance of waterborne epoxy coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 634, 127959. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127959>.
20. Yu Fang, Wang Xiang, & Zhang Zhao (2023). Research progress of nanofillers for epoxy anticorrosion coatings. *Journal of Chinese Society for corrosion and protection*. 43, 220–230. <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2022.087>.
21. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. (2021). Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор). *Труды ВИАМ. Композиционные материалы*, 7(101), 73–85. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-7-73-85>.
22. Петров Л.В., Соляников В.М. (1999). Кислотно-каталитическое превращение эпоксида стирола, сопровождаемое окислительным разрывом связи С–С. *Нефтехимия*, 39(2), 107–112.

23. Петров Л.В., Соляников В.М. (2017). Закономерности окисления и накопления продуктов превращения тройной системы гидрохинон – эпоксид стирола – п-толуолсульфокислота в полярном растворе. *Нефтехимия*, 57(4), 474–478.
<https://doi.org/10.7868/S0028242117040116>.
24. Eastham A.M., & Darwent B. deB. (1951). The Chemistry of Ethylene Oxide. III. Reaction of Ethylene Oxide in Amine solution. *Can J. Chem.*, 29(7), 585–596.
<https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v51-068>.
25. Eastham A.M. (1952). The Chemistry of Ethylene Oxide. Part IV. The Kinetics of The Reaction of Ethylene Oxide in Pyridine Solution of Hydrogen Halides. *J. Chem. Soc.* 1936–1945. <https://doi.org/10.1039/JR9520001936>.
26. Петров Л.В., Спирин М.Г., Соляников В.М. (2023). Окисление кислородом двойной системы эпоксид стирола – серная кислота в спиртовом растворе. *Нефтехимия*, 63(2), 211–219. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020053>.
27. Петров Л.В., Психа Б.Л., Спирин М.Г. (2021). Идентификация фенилметилена в спиртово-водных растворах в присутствии пиридина и пероксида водорода. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 8, 1560–1567.
28. Петров Л.В., Соляников В.М. (2018). Катализированное хлоридом Cu(II) окисление двойной системы эпоксид стирола – анилин в полярном растворителе. *Хим. физика*, 37(12), 28–32. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120075>.

References:

1. Korn M., Gfrörer W., Filser J.G., & Kessler W. (1994). Styrene-7,8 oxide in blood of workers exposed to styrene. *Arch. Toxicol.*, 68(8), 524–527. <https://doi.org/10.1007/S002040050107>.
2. Jágr M., Mráz J., Linhart I., Stánský V., & Pospíšil M. (2007). Synthesis and Characterization of Styrene Oxide Adducts with Cysteine, Histidine, and Lysine in Human Globin. *Chem. Res. Toxicol.*, 20(10), 1442–1452. <https://doi.org/10.1021/tx700057t>.
3. Jacober S.P., & Hanzlik R.P. (1986). Carbon-13 and Oxygen-18 Kinetic Isotope Effects on Methanolysis of p-nitrostyrene oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(7), 1594–1597.
<https://doi.org/10.1021/ja00267a033>.
4. Parker R.E., & Isaacs N.S. (1959). Mechanisms of Epoxide Reactions. *Chem. Rev.*, 53(4), 737–799. <https://doi.org/10.1021/cr50028a006>.
5. Schneider Ch. (2006). Synthesis of 1,2-Difunctionalized Fine Chemicals through Catalytic, Enantioselective Ring-Opening Reactions of Epoxides. *Synthesis.*, 23, 3919–3944.
<https://doi.org/10.1055/s-2006-950348>.
6. Sabitha G., Satheesh Babu R., Rajkumar M., Srinivas Reddy Ch., & Yadav J.S. (2001). Highly regioselective ring opening of epoxides and aziridines using cerium (III) chloride. *Tetrahedron Lett.*, 42, 3955–3958. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00622-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00622-0).
7. Zhou Y.-X., Chen Y.-Z., Hu Y., Huang G., Yu S.-H., & Jiang H.-L. (2014). MIL-101-SO₃H: A Highly Efficient Brønsted Acid Catalyst for Heterogeneous Alcoholysis of Epoxides under Ambient Conditions. *Chem. A Eur. J.*, 20, 1–6. <https://doi.org/10.1002/chem.201404104>.
8. Denisov D.A., Novikov R.A., & Tomilov Y.V. (2021). Donor-acceptor bicyclopropyl configuration- fixed by an additional trimethylene bridge: synthesis and lewis acid-catalyzed tandem three – membered rings opening. *Russ Chem. Bull.*, 70(8), 1568–1574.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3253-9>.
9. Reddy L.R., Reddy M.A., Bhanumathi N., & Rao K.R. (2001). Cerium Chloride-catalysed cleavage of epoxides with aromatic amines. *Synthesis*, 6, 831–832. <https://doi.org/10.1055/S-2001-13414>.
10. Ollevier Th., & Lavie-Compin G. (2004). Bismuth triflate-catalyzed mild and efficient epoxide opening by aromatic amines under aqueous conditions. *Tetrahedron Lett.*, 45, 49–52.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.10.129>.

11. Zhang Y., Wang M., Li P., & Wang L. (2012). Iron-Promoted Tandem Reaction of Anilines with Styrene Oxides via C–C Cleavage for the Synthesis of Quinolines. *Org. Lett.*, 14(9), 2206–2209. <https://doi.org/10.1021/o1300391t>.
12. Weil T, Kotke M., Kleiner Ch.M., & Schreiner P.R. (2008). Bronsted Acid - Type Organocatalysis: Alcoholysis of Styrene Oxides. *Org. Lett.*, 10(8), 1513–1516. <https://doi.org/10.1021/o1800149y>.
13. Tan N., Yin Sh., Li Y., Qiu R., Meng Z., Song X., Luo Sh., Au Ch.-T., & Wong W.-Y. (2011). 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.*, 696(8), 1579–1583. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.12.035>.
14. Krylov A.V., Mokhammad A.K., Yegorova V.V., Borisova E.Ya., Borisova Y.Yu., & Flid V.R. (2012). Solvent effect on regioselectivity of epoxide ring opening in styrene oxide by O- and N-nucleophiles in neutral and basic media. *Russ. Chem. Bull.*, 61(6), 1128–1132. <https://doi.org/10.1007/S11172-012-0153-z>.
15. Kenji Miyamoto, Kou Okuro, & Hiromichi Ohta (2007). Substrate specificity and reaction mechanism of recombinant styrene oxide isomerase from pseudomonas putida S12. *Tetrahedron Lett.*, 48, 3255–3257. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.016>.
16. Morgan K.M., Ellis J.A., Lee J., Fulton A., Wilson S.L., Dupart P.S., & Dastoori R. (2013). Thermochemical studies of epoxides and related compounds. *J. Org. Chem.*, 78(2), 4303–4311. <https://doi.org/10.1021/jo40028671>.
17. Phyu Thin Wai, Pingping Jiang, Yirui Shen, Pingbo Zhang, Qian Gu, & Yan Leng (2019). Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products. *The Royal Society of Chemistry*, 9, 38119–38136. <https://doi.org/10.1039/C9RA05943A>.
18. Jixing Wang, Binqiang Xie, Huan Yang, Xiaorong Yu, Gaoschen Su, Zhu Meng, & Li Wang (2022). Epoxy coating with excellent anticorrosion and PH-responsive performances based on DEAEMA modified mesoporous silica nanomaterials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127951. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127951>.
19. Zhijun Li, Yi He, Siming Yan, Hongjie Li, Jiao Chen, Chen Zhang, Changhua Li, Yang Zhao, Yi Fan, & Changhe Guo (2022). A novel silk fibroin-graphene oxide hybrid for reinforcing corrosion protection performance of waterborne epoxy coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 634, 127959. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127959>.
20. Yu Fang, Wang Xiang, & Zhang Zhao (2023). Research progress of nanofillers for epoxy anty-corrosion coatings. *Journal of Chinese Society for corrosion and protection*. 43, 220–230. <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2022.087>.
21. Zagora A.G., Tkachuk A.I., Terekhov I.V., & Mukhametov R.R. (2021). Methods for chemical modification of epoxy oligomers (review). *Tr. VIAM Kompoz. Mater.*, 7(101), 73–85. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-7-73-85>.
22. Petrov L.V., & Solyanikov V.M. (1999). Acid-Catalyzed Transformation of Styrene Epoxide Accompanied by Oxidative C–C Bond Rupture. *Petrol. Chem.*, 39(2), 89–94.
23. Petrov L.V., & Solyanikov V.M. (2017). Trends in Oxidation and Buildup of Conversion Products of the Hydroquinone-Styrene Epoxide- p-Toluenesulfonic Acid Ternary System in a Polar Solution. *Petrol. Chem.*, 57(8), 734–738. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080114>.
24. Eastham A.M., & Darwent B. deB. (1951). The Chemistry of Ethylene Oxide. III. Reaction of Ethylene Oxide in Amine solution. *Can J. Chem.*, 29(7), 585–596. <https://cdnsiencepub.com/doi/pdf/10.1139/v51-068>.
25. Eastham A.M. (1952). The Chemistry of Ethylene Oxide. Part IV. The Kinetics of The Reaction of Ethylene Oxide in Pyridine Solution of Hydrogen Halides. *J. Chem. Soc.* 1936–1945. <https://doi.org/10.1039/JR9520001936>.

26. Petrov L.V., Spirin M.G., & Solyanikov V.M. (2023). Oxidation of the Styrene Epoxide - Sulfuric Acid Binary System in an Alcohol Solution. *Petrol. Chem.*, 63(4), 421–427. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020053>.
27. Petrov L.V., Psikha B.L., & Spirin M.G. (2021). Identification of phenylmethylenе in alcohol-water solutions in the presence of pyridine and hydrogen peroxide. *Russ Chem. Bull.*, 70(8), 1560-1567. <https://doi.org/10.1007/S11172-021-3252-X>.
28. Petrov L.V., & Solyanikov V.M. (2018). Copper(II) Chloride-Catalyzed Oxidation of a Styrene Oxide-Aniline Binary System in a Polar Solvent. *Russ. J. Phys. Chem. B.*, 12(6), 1003–1007. <https://doi.org/10.1134/S1990793118060179>.