

ОКИСЛЕНИЕ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСОБОРАТОМ НАТРИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–АЦЕТОНИТРИЛ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

© 2024 г. А. К. Любимова¹, В. Л. Лобачев^{1,*}, Т. В. Безбожная¹

¹ Институт физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко, Донецк, 283048 Россия

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

Поступило в редакцию 30 сентября 2023 г.

После доработки 20 ноября 2023 г.

Принято к печати 1 декабря 2023 г.

Установлено, что в водных растворах ацетонитрила (1 об%) скорость реакции окисления диэтилсульфида пероксоболатом натрия $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области pH 8.5–11 значительно выше скорости окисления в воде и превышает скорость реакции Et_2S с пероксидом водорода в системе H_2O – MeCN . Порядок реакции по субстрату, близкий к нулевому, позволяет предположить, что лимитирующей стадией процесса является реакция пероксоболат-анионов с MeCN , приводящая к образованию активных борпероксиимидатов, которые затем на быстрой стадии взаимодействуют с Et_2S .

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

DOI: 10.31857/S0044460X24010016, **EDN:** HLZRPV

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых окислительных систем быстрого селективного окисления органических сульфидов (R^1SR^2) является актуальной задачей для утилизации активных компонентов пестицидов и отравляющих веществ [1, 2], обессеривания углеводородного сырья и топлив [3, 4], а также синтеза сульфонов и сульфоксидов, являющихся важными интермедиатами в синтезе биологически активных соединений [5, 6]. Решение этой задачи основывается на поиске экологически чистых окислителей и подборе систем растворителей, позволяющих существенно повысить растворимость практически нерастворимых в воде сульфидов и при этом сохранить высокую скорость их окисления.

Среди многочисленных окислителей [7], используемых для окисления R^1SR^2 , наиболее экологически чистым и дешевым является пероксид водорода, который, однако, в этих реакциях имеет ряд недостатков. Во-первых, H_2O_2 проявляет низкую

активность в реакциях с сульфидами, что требует его активации – превращение в более активные пероксокислоты с использованием различных активаторов [7]. Во-вторых, хранение и использование концентрированных растворов H_2O_2 является нежелательным с точки зрения безопасности.

Натриевая соль пероксобората $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ будучи дешевым, нетоксичным, стабильным и простым в использовании соединением, производимым в промышленных масштабах, способна успешно заменять H_2O_2 в окислительных реакциях. В водных растворах анион пероксобората распадается с образованием H_2O_2 и борной кислоты [8].

Ранее было показано [9–11], что борная кислота является эффективным активатором пероксида водорода в реакциях окисления тиоэфиров, в частности, диэтилсульфида в водных и водно-спиртовых средах при pH 8–12. Этот эффект связан с образованием активных анионов монопероксобората $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OOH})^-$ и дипероксобората с $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-$,

для которых константы скорости второго порядка в реакциях с Et_2S соответственно в 2.5 и 100 раз выше, чем с H_2O_2 .

Для повышения растворимости сульфидов, а, следовательно, и скорости их окисления используют водно-органические системы [12, 13]. В этом плане особый интерес представляют растворы вода–ацетонитрил. Например, добавки 1 об% MeCN повышают растворимость Et_2S почти в два раза по сравнению с водой [14]. Кроме того, известно, что в щелочных средах нитрилы, в частности ацетонитрил, взаимодействуют с H_2O_2 с образованием короткоживущих пероксиимидных кислот, $\text{MeC}(\text{O}_2\text{H})=\text{NH}$, или пероксиимидатов, $\text{MeC}(\text{O}_2\text{H})=\text{N}^-$ [15–17], которые эффективно окисляют алкены в эпоксиды [18], амины в N-оксиды [15] и сульфиды в сульфоксиды и сульфоны [14, 16, 17].

Ранее нами было установлено [14], что скорость окисления Et_2S пероксидом водорода в водных растворах MeCN (1 об%) растет с увеличением pH среды от 8 до 11. Порядок реакции по субстрату близкий к нулевому указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является реакция HO_2^- с MeCN, приводящая к образованию активного пероксиимидата, который затем на быстрой стадии взаимодействует с Et_2S и H_2O_2 с образованием сульфоксида и амида соответственно [14, 17]. При значении pH 10

скорость убыли Et_2S в системе вода–ацетонитрил ($[\text{MeCN}] = 1 \text{ об\%}$) почти в 15 раз превышает скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде [14]. Это позволяет сделать вывод о том, что ацетонитрил является эффективным активатором H_2O_2 в реакции окисления органических сульфидов. Данные об окислении сульфидов пероксодом в растворах вода–MeCN в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование механизма и установление природы активной частицы в реакции окисления диэтилсульфида пероксодом натрия в водных растворах MeCN. Можно было ожидать, что в этой системе пероксодат-анионы (монопероксодат и дипероксодат) в реакциях с MeCN могут образовывать активные борпероксиимидаты, обладающие более высокой активностью по сравнению с пероксиимидатом. Для этого было проведено исследование зависимости начальных скоростей реакций Et_2S с пероксодом от pH среды в широком диапазоне изменения значений последнего и от концентраций пероксодата и MeCN.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В воде реакция окисления диэтилсульфида пероксодом натрия имеет первый порядок как по Et_2S , так и по пероксодату в области pH от 9 до 12 [19]. В растворах H_2O –MeCN (1 об%) порядок

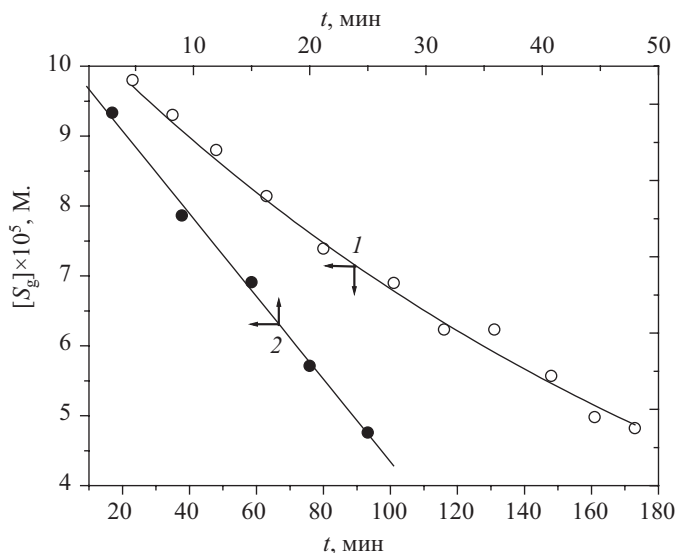


Рис. 1. Кинетические кривые окисления Et_2S пероксодом натрия в растворах H_2O –MeCN при pH 8.48 (1), 11.05 (2). $[\text{ПБ}] = 0.002 \text{ M.}$, $[\text{CH}_3\text{CN}] = 1 \text{ об\%}$, $N_0^S/V_g = 1.08 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$, 25°C .

Таблица 1. Зависимости начальных скоростей окисления Et₂S пероксоборатом и порядка реакции по субстрату (*n*) от pH среды в растворах H₂O–MeCN (*w*_{MeCN}), вклады маршрутов реакций с пероксоборатом (*w*_{ПБ})^а и пероксимидами (*w*_{ПИ})^б при [ПБ] = 0.002 М., [MeCN] = 0.19 М. (1 об%), *N*₀^S 8.4·10^{−7} моль, λ 2.12, α 0.06, 25°C.

pH	<i>w</i> _{MeCN} ·10 ⁸ , М./с	<i>n</i>	<i>w</i> _{ПБ} ·10 ⁸ , М./с	<i>w</i> _{ПИ} ·10 ⁸ , М./с
8.49	1.5	0.75	0.67	0.83
9.09	1.8	0.55	0.75	1.1
9.46	2.8	0.32	0.81	2.0
10.0	4.7	0.25	0.95	3.8
10.5	8.2	0.16	0.94	7.3
11.05	13	0.10	0.70	12

^а По данным работы [19].

^б *w*_{ПИ} = *w*_{MeCN} − *w*_{ПБ}.

реакции по субстрату зависит от pH и, как в реакции с H₂O₂ в этих условиях [14], изменяется от 0.75 при pH 8.49 до близкого к нулевому при pH 11.05 (рис. 1, табл. 1).

Скорость реакции Et₂S с пероксоборатом натрия в растворах H₂O–MeCN при постоянном значении pH 10.5 линейно растет с увеличением концентрации MeCN и пероксобората, при этом порядок реакции по субстрату в пределах точности измерений практически не изменяется (табл. 2).

Для анализа кинетических данных в растворах H₂O–MeCN в различных условиях и сопоставления их с данными по окислению Et₂S пероксоборатом натрия в воде и пероксидом водорода в системе вода–ацетонитрил использовали значения начальных скоростей (*w*) реакции. С учетом того, что молекула пероксобората в нейтральных и слабокислотных средах при распаде дает две молекулы H₂O₂, а в щелочных растворах – две молекулы НОО[−] [8] (схема 1), для сравнения реакционной способности

систем с пероксидом водорода и перборатом натрия концентрация пероксобората во всех опытах была в два раза ниже, чем концентрация H₂O₂ в работе [14].

По данным работ [13, 19], зависимость скорости реакции Et₂S с пероксоборатом в воде в области pH 6–12 проходит через максимум при pH ~ 10 (рис. 2, 1). Ранее аналогичную зависимость, наблюдавшуюся для реакции окисления Et₂S в водных растворах В(ОН)₃–H₂O₂ при [В(ОН)₃] >> [H₂O₂], объяснили на количественном уровне образованием активных анионов монопероксобората и дипероксобората [11]. В этой системе окисление диэтилсульфида протекает по четырем параллельным маршрутам с

Схема 1.

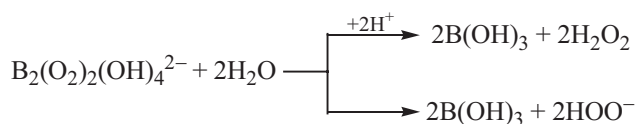


Таблица 2. Зависимости начальных скоростей (*w*_{MeCN}) окисления Et₂S и порядка реакции по субстрату (*n*) от концентрации пероксобората при [MeCN] = 0.19 М. (1 об%) и от концентрации MeCN при [ПБ] = 0.002 М. в растворах H₂O–MeCN (pH 10.5, 25°C).

[ПБ], М.	<i>w</i> _{MeCN} ·10 ⁸ , М./с	<i>n</i>	[MeCN], об%	<i>w</i> _{MeCN} ·10 ⁸ , М./с	<i>n</i>
0.0010	4.0	0.20	0	0.94	0.17
0.0015	5.8	0.19	0.2	1.8	0.19
0.0020	8.2	0.16	0.3	2.7	0.17
0.0025	10	0.16	0.5	4.2	0.17
0.0030	12	0.15	1.0	8.2	0.16

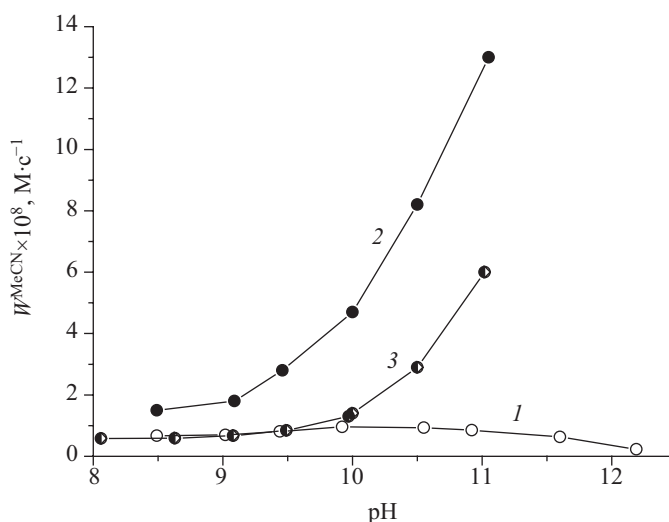


Рис. 2. pH-Зависимости начальных скоростей окисления Et_2S при 25°C , $N_0^S 8.4 \cdot 10^{-7}$ моль, $\lambda 2.12$, $[\text{MeCN}] = 0.19$ М. (1 об%). 1 – реакции с пероксодобратом натрия в водных растворах ($[\text{ПБ}] = 0.002$ М.) [19]; 2 – в системе H_2O – MeCN –пероксодобрат ($[\text{ПБ}] = 0.002$ М.); 3 – в системе H_2O_2 – MeCN – H_2O [14].

участием H_2O_2 , HOO^- , монопероксодобрата (МП) и дипероксодобрата (ДП):

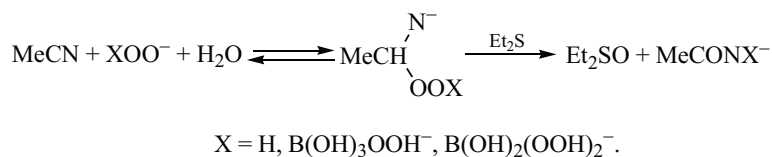
$$-d[\text{Et}_2\text{S}]/dt = (k_{\text{HOON}}[\text{HOON}] + k_{\text{HOO}}[\text{HOO}^-] + k_{\text{МП}}[\text{МП}] + k_{\text{ДП}}[\text{ДП}])[\text{Et}_2\text{S}]. \quad (1)$$

В работе [11] показано, что наблюдаемая pH-зависимость констант скорости окисления Et_2S водными растворами $\text{B}(\text{OH})_3$ – H_2O_2 хорошо описывается уравнением (1) при значениях $k_{\text{HOON}} 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{\text{HOO}} 0.41 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{\text{МП}} 0.05 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{\text{ДП}} 2.4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Одинаковые pH-зависимости констант скорости реакций Et_2S с пероксодобратом и с системой H_2O_2 – $\text{B}(\text{OH})_3$ в воде, а также идентичность спектров ЯМР ^{11}B пероксодобрата и растворов H_2O_2 – $\text{B}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} > 9$ позволили предположить [19], что в обоих случаях реакции протекают по одинаковым маршрутам.

В отличие от водных растворов скорость реакции Et_2S с пероксодобратом в смеси H_2O – MeCN (1 об%) экспоненциально растет с увеличением pH среды (рис. 2, 2) и при pH 11 почти в 20 раз превышает скорость окисления диэтилсульфида пероксодобратом натрия в воде (табл. 1). Отметим, что в области pH 8–9 скорость окисления Et_2S пероксодобратом натрия в растворах H_2O – MeCN слабо зависит от кислотности среды. Аналогичная зависимость скорости от pH среды ранее была обнаружена [11] для реакции окисления Et_2S пероксидом водорода в растворах H_2O – MeCN (рис. 2, 3), однако скорость реакции с пероксодобратом во всей изученной области изменения pH значительно выше, чем с H_2O_2 в этих условиях.

Эти данные свидетельствуют о том, что в реакции окисления диэтилсульфида пероксодобратом в водных растворах MeCN (1 об%) с ростом pH возрастает

Схема 2.



концентрация активных частиц, участвующих в окислении Et_2S . Линейные зависимости скорости окисления Et_2S от $[\text{MeCN}]$ и $[\text{ПБ}]$ при постоянном значении pH (табл. 2) также указывают на образование активных частиц в реакции ацетонитрила с пероксодоборатом. Порядок реакции по субстрату близкий к нулевому в основных средах (табл. 1), увеличение скорости реакции при $\text{pH} > 10$, более высокая скорость реакции с пероксодоборатом по сравнению с H_2O_2 позволяют предположить, что лимитирующей стадией процесса является образование борпероксиимидатов, которые являются более активными в окислении Et_2S , чем пероксиимидная кислота или пероксиимидат.

На схеме 2 представлен общий вид реакции диэтилсульфида пероксидами (H_2O_2 , монопероксодоборатом и дипероксодоборатом) в водных растворах ацетонитрила. Реакция образования борпероксиимидатов введена по аналогии с данными работ [14, 17].

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследованы реакции окисления диэтилсульфида пероксодоборатом натрия в области pH 8.5–11 в воде и пероксидом водорода в системе H_2O – MeCN . Полученные данные позволяют заключить, что в растворах H_2O – MeCN пероксодоборат натрия является более эффективным окислителем диэтилсульфида, чем пероксид водорода, даже при более низкой концентрации, чем $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтилсульфид синтезировали по методике [20], пероксодоборат натрия, получали описанным в работе [21] способом. Для приготовления растворов с различным значением pH использовали водные растворы K_2HPO_4 и KH_2PO_4 . До нужного значения pH доводили раствором KOH и контролировали с помощью pH -метра Radelkis OP-211/1. Ацетонитрил очищали по методике [22].

Кинетику окисления Et_2S в системе H_2O – MeCN изучали кинетическим распределительным методом [23] по убыли субстрата в газовой фазе при $[\text{MeCN}] \gg [\text{ПБ}] \gg [\text{Et}_2\text{S}]$. Рабочие растворы готовили непосредственно перед кинетическими измерениями. В газовую (воздушную) фазу термостатируемого встряхиваемого реактора типа каталитическая утка (полный объем V 62.3 см^3) вводили смесь паров

Et_2S и толуола, стабильного в условиях реакции и используемого в качестве внутреннего стандарта. В определенные промежутки времени пробы газовой фазы (0.1 см^3) 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, детектор пламенно-ионизационный, 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 Et_2S из газовой фазы в раствор.

Наблюдаемые начальные скорости (w_g) определяли из зависимости измеряемой концентрации субстрата в газовой фазе ($[\text{S}]_g = N^S/V_g$) от времени в области убыли $N^S < 20\%$. Текущую концентрацию субстрата в газовой фазе (N^S/V_g) рассчитывали по уравнению (2) [14]:

$$(N^S/V_g) = (\varphi_t/\varphi_0) \cdot (N_0^S/V_g), \quad (2)$$

где N^S – общее количество субстрата S в реакторе; N_0^S/V_g – исходная концентрация диэтилсульфида в газовой фазе; φ_t – 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 на t от времени реакции, соответствует составу исходной смеси.

Скорость реакции в растворе, как и в работе [14], рассчитывали по уравнению (3):

$$w_l = w_g(1 + \alpha\lambda)/\alpha, \quad (3)$$

где λ – соотношение объемов газа V_g и раствора V_l в реакторе; $\alpha = [\text{S}]_g/[\text{S}]_l$ – равновесный коэффициент распределения субстрата между газом и раствором. Воспроизводимость измеряемых значений w_l в параллельных опытах составляла $\pm 5\%$.

Вклад маршрутов с пероксиимидатами (ПИ) по уравнению (3), где $X = \text{H}$, $\text{B}(\text{OH})_3\text{OOH}^-$ и $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OOH})_2^-$, в реакции окисления диэтилсульфида пероксодоборатом натрия в растворах H_2O – MeCN ($w_{\text{ПИ}}$) определяли как разность между измеряемой начальной скоростью окисления Et_2S в растворах

$\text{H}_2\text{O}-\text{MeCN}$ (w_{MeCN}) и скоростью окисления Et_2S пероксодисоматом в воде ($w_{\text{H}_2\text{O}}$) по данным работы [19].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Безбожная Татьяна Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7905-6546>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner G.W., Yang Y.C. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41. N 8. P. 1925. doi 10.1021/ie010732f
2. Zhao S., Xi H., Zuo Y., Wang Q., Wang Z., Yan Z. // *J. Hazard. Mater.* 2018. Vol. 344. P. 136. doi 10.1016/j.jhazmat.2017.09.055
3. Анисимов А.В., Тараканова А.В. // *Рос. хим. ж.* 2008. Т. 52. № 4. С. 32; Anisimov A.V., Tarakanova A.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. Vol. 79. N 6. P. 1264. <https://doi.org/10.1134/S1070363209060437>
4. Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W. // *J. Mater. Chem. (A)*. 2020. Vol. 8. P. 2246. doi 10.1039/c9ta12555h
5. Fernández I., Khair N. // *Chem. Rev.* 2003. Vol. 103. N 9. P. 3651. doi 10.1021/cr990372u
6. Kupwade R.V. // *J. Chem. Rev.* 2019. Vol. 1. N 2. P. 99. doi 10.33945/SAMI/JCR.2019.1.99113
7. Das R., Chakraborty D. // *Tetrahedron Lett.* 2010. Vol. 51. N 48. P. 6255. doi 10.1016/j.tetlet.2010.09.081
8. Burgess J., Hubbard C.D. // *Adv. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 65. P. 217. doi 10.1016/b978-0-12-404582-8.00006-7
9. Davies D.M., Deary M.E., Quill K., Smith R.A. // *Chem. Eur. J.* 2005. Vol. 11. N 12. P. 3552. doi 10.1002/chem.200401209
10. Durrant M.C., Davies D.M., Deary M.E. // *Org. Biomol. Chem.* 2011. Vol. 9. N 20. P. 7249. doi 10.1039/c1ob06142a
11. Лобачев В.Л., Зимцева Г.П., Матвиенко Я.В., Рудаков Е.С. // *Теорет. и эксперим. химия.* 2007. Т. 43. № 1. С. 38; Lobachev V.L., Zimtseva G.P., Matvienko Ya.V., Rudakov E.S. // *Theoret. Experim. Chem.* 2007. Vol. 43. N 1. P. 44. <https://doi.org/10.1007/s11237-007-0004-4>
12. Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennett D.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. N 8. P. 1729. doi 10.1021/ja9927467
13. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зимцева Г.П. // *ТЭХ.* 2012. Т. 48. № 3. С. 168; Lobachev V.L., Zimtseva G.P., Dyatlenko L.M. // *Theoret. Experim. Chem.* 2012. Vol. 48. N 3. P. 182. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9259-5>
14. Любимова А.К., Безбожная Т.В., Лобачев В.Л. // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 3. С. 296.; Liubymova A.K., Bezbozhnaya T.V., Lobachev V.L. // *Kinetics and Catalysis.* 2021. Vol. 62. N 3. P. 342. doi 10.1134/S002315842103006X
15. Laus G. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 2001. P. 864. doi 10.1039/b102066h
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. doi 10.1039/P29930002161
17. Gillitt N.D., Domingos J., Bunton C.A. // *J. Phys. Org. Chem.* 2003. Vol. 16. P. 603. doi 10.1002/poc.646
18. Payne G.B., Deming P.H., Williams P.H. // *J. Org. Chem.* 1961. Vol. 26. N 3. P. 659. doi 10.1021/jo01062a004
19. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зубрицкий М.Ю. // *Кинетика и катализ.* 2016. Т. 57. № 6. С. 751; Lobachev V.L., Dyatlenko L.M., Zubritskii M.Yu. // *Kinetics and Catalysis.* 2016. Vol. 57. N 6. P. 742. doi 10.1134/S0023158416060094
20. Вейганд-Хильгетат. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969. 944 с.; Weygand-Hilgetag. Organisch-chemische experimentierkunst. Leipzig: Johan Ambrosius Barth. Verlag, 1964.
21. Hansson A. // *Acta Chem. Scand.* 1961. Vol. 15. N 4. P. 934. doi 10.3891/acta.chem.scand.15-0934
22. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туис Э. Органические растворители. М.: Инлит, 1958. 519 с.; Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Tuis E. Organic solvents. New York: Interscience Publ., Inc., 1955. 552 p.
23. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлосложесами и радикалами в растворах. Киев: Наукова думка, 1985. 247 с.

Diethyl Sulfide Oxidation with Sodium Peroxoborate in Water–Acetonitrile System. Kinetics and Mechanism

A. K. Liubymova^a, V. L. Lobachev^{a,*}, and T. V. Bezbozhnaya^a

^a L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, 283048 Russia

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

Received September 30, 2023; revised November 20, 2023; accepted December 1, 2023

In aqueous solutions of acetonitrile (1 vol%), the rate of oxidation of diethyl sulfide with sodium peroxoborate, $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in the pH range of 8.5–11 is significantly higher than the oxidation rate in water and exceeds the rate of reaction of Et_2S with hydrogen peroxide in the H_2O –MeCN system. The reaction order with respect to the substrate, which is close to zero, suggests that the limiting stage of the process is the reaction of peroxoborate anions with MeCN, leading to the formation of active boron peroxyimides, which then react in a rapid stage with Et_2S .

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