

РЕАКЦИИ ОЗОНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ И ПОЛИСОПРЯЖЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

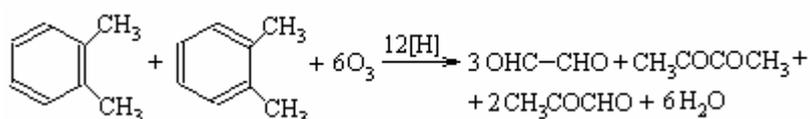
Разумовский С.Д.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Показано насколько сильно влияют на механизмы реакций казалось бы несущественные отличия в строении различных членов семьи ароматических углеводородов. В ряду: моноциклическая (бензол) – двуядерная (нафталин) – трициклическая (фенантрен) молекулы, несмотря на общее повышение реакционной способности, количество молекул озона, присоединяющихся в лимитирующей стадии реакции, плавно уменьшается в последовательности 3:2:1. Два трициклических изомера: фенантрен и антрацен образуют в качестве основного продукта первого акта реакции два разных продукта: фенантрен образует моноозонид, антрацен – промежуточные антрол и антрон. Фуллерены C_{60} и C_{70} мало отличающиеся по строению реагируют с озоном по разным механизмам. Наличие заместителей при ароматических циклах еще больше расширяет спектр первичных и вторичных продуктов, позволяя наряду с молекулярными каналами превращений лабильных промежуточных продуктов открывать свободно радикальные и цепные.

1.1 Введение. Ароматические соединения довольно значимы в нашей жизни. С одной стороны они, как полезные спутники сопровождают нас повсеместно: синтетические красители, аспирин, пластики, ткани и многое другое имеют в своей основе ароматические циклы. С другой стороны, порожденные нами ароматические монстры, такие, как полихлорированные ароматические углеводороды, ДДТ и диоксины, оказались сильнейшими ксенобиотиками, которые способны отравить окружающую среду в масштабе всей планеты. Не менее значим для общества и озон, благодаря его роли в природных и технических процессах. Применительно к ароматическим углеводородам (АУ) озон часто рассматривают с одной стороны как эффективное средство разрушения вредных примесей АУ в воздухе (бензпирены) или воде (фенолы), с другой – как мощное средство функционализации АУ и придания им новых полезных качеств. Первые упоминания о реакциях озона с АУ относятся к 1863 г. [1], когда наблюдали образование CO_2 при действии озона на бензойную кислоту в щелочной среде. Гаррис изучил взаимодействие озона с бензолом [2, 3], установил пероксидный характер продукта реакции и идентифицировал его как триозонид. Было установлено, что производные бензола имеют самую низкую реакционную способность в реакциях с озоном по сравнению с другими классами ненасыщенных углеводородов [4]. Это породило острую дискуссию о

строении ароматического ядра в гомологическом ряду бензола и способствовало выработке современных концепций ароматичности. В рамках этой дискуссии было найдено, что при озонировании о-ксилола образуется глиоксаль, пировиноградный альдегид и диацетил [5]. Это послужило качественным подтверждением делокализации С=С связей в бензольном кольце. Количественные исследования [6] показали, что независимо от метода получения о-ксилола продукты его озонлиза всегда образуются в соотношении 3:2:1, которое и ожидается при озонлизе эквимолекулярной смеси гипотетических диметилгексатриенов:



В сложных органических соединениях довольно часто ароматические циклы присутствуют совместно непредельными фрагментами. При действии озона на такие соединения, как правило, он атакует С=С-связи и только после их исчерпания реагирует ароматическим ядром [7], скорости реакций убывают в последовательности: двойная связь в алкенах > тройная связь в алкинах > бензольное кольцо. Такая разница в реакционной способности различных ароматических производных по отношению к озону создает большие возможности синтеза полезных продуктов или разрушения вредных.

1.2 Комплексы озона с гомологами бензола.

При пониженных температурах озон не реагирует с бензолом и его гомологами, но образует π-комплексы [8, 9]. В [10, 11] показано, что озон и алкилбензол образуют комплекс состава 1:1. Природа комплексов, кинетика их образования и расходования изучена в [10, 12]. Максимумы поглощения π-комплексов озона с рядом алкилбензолов λ_{max} находятся в диапазоне от 340 до 552 нм. [9]. При этом наблюдаются следующие окраски π-комплексов: бензола – бледно-зеленый; анизола – оливково-зелёный; п-динеопентилбензола – зелёный; 1-этил-2-йодбензола – зелёный; изодурола – красно-коричневый; 1,4-диметилнафталина – пурпурный. Поглощение света π-комплексами обусловлено переносом заряда в системе озон (акцептор) – ароматическое соединение (π-донор). Комплексообразование между озонем и субстратом - обратимый процесс. Например, если раствор этилбензольного комплекса подогреть от 78 К до 123 К, то окраска раствора меняется от зелёного до голубого, при понижении температуры зелёная окраска восстанавливается.

Комплексы озона с AgX способны не только к обратимому распаду на исходные соединения, но и могут превращаться в различные иные продукты [12]. Так, разложение комплекса озона с кумолом при 298 – 338 К приводит к образованию озонидов, диметилфенилкарбинола и свободных радикалов.

1.3 Механизм реакции озона с ароматическим ядром.

Продуктами реакции озона с ароматической системой бензольного цикла [7, 8, 13] обычно являются озониды бензола или соответствующего производного других соединений ароматического ряда. Триозонид бензола - продукт присоединения трёх молекул озона к бензолу - является трехмерным пероксидным соединением, нерастворимым в известных растворителях, и исключительно взрывоопасным. Поэтому исследователи предпочитают работать с системой озон-бензол в растворах с добавками метанола, когда осадки отсутствуют и вместо озонидов образуются продукты оксипероксидного характера.

Существует некая неуверенность в идентичности свойств озонидов ароматических и алифатических соединений, которая подчёркивается также и тем, что название озонидов включает в себя название исходного ароматического соединения, например, озонид бензола, озонид мезитилена, хотя очевидно, что озонирование бензола и метилбензолов сопровождается разрушением ароматического кольца. Образующиеся озониды должны иметь преимущественно трёхмерную структуру, аналогично полимерным озонидам, образующимся у циклоолефинов [7]. Механизм реакции озона с ароматическим кольцом, приводящий к образованию озонидов может быть представлен схемой (схема 1.3.1):

Схема 1.3.1

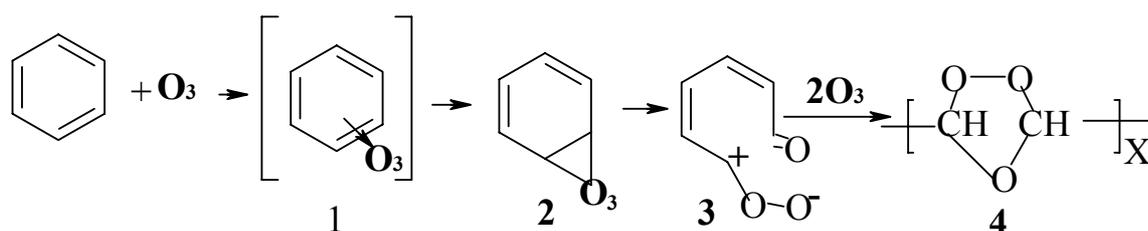
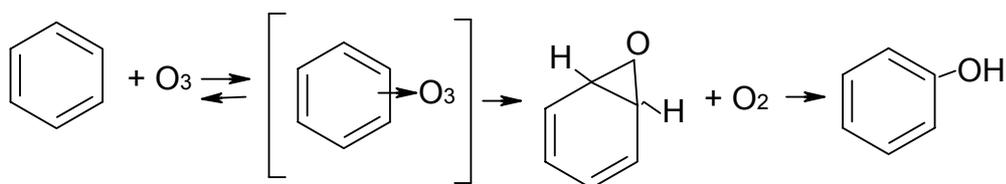


Схема включает в качестве первой стадии образование π -комплекса (1) [8], который далее превращается в первичный озонид (2). Последний довольно быстро перегруппировывается с раскрытием цикла в открытую структуру с карбонилксидом (3) на одном конце и альдегидной группой на другом. Раскрытие структуры и расхождение ее концов вызывается быстрой релаксацией углов и длин связей к равновесным состояниям. Промежуточное соединение (3) быстро присоединяет еще 2 молекулы озона и превращается в полимерный озонид (4), который является конечным продуктом реакции при нормальных условиях.

Среди первичных продуктов реакции озона с бензолом, особенно при повышенных температурах, помимо озонидов и продуктов их распада были найдены небольшие количества фенола [13]. Механизм процесса предполагает распад промежуточного π -комплекса и образование оксида. Оксид бензола нестабилен и спонтанно изомеризуется в фенол [9-11] (схема (1.3.2):

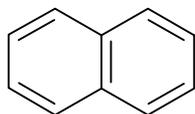
Схема 1.3.2



1.4 Реакции озона с полициклическими ароматическими углеводородами

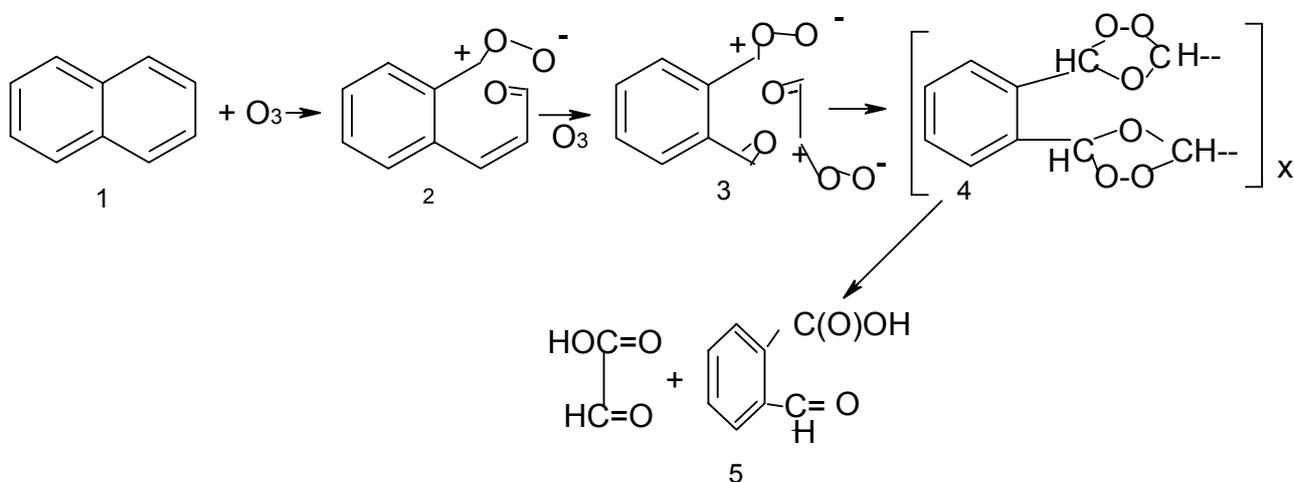
Ближайшие родственники бензола - полициклические ароматические углеводороды (ПАУ): нафталин, антрацен, фенантрен и другие - широко используются при получении красителей, лаков, полимерных композиций. Неудивительно поэтому, что уже давно химики часто применяют озон для трансформации ПАУ в те или иные ценные соединения [14, 15].

Реакции озона с ПАУ имеет ряд особенностей. В частности, реакция с вторым членом гомологического ряда – нафталином:



приводит к образованию диозонида (4), в отличие от триозонида в случае озонирования бензола:

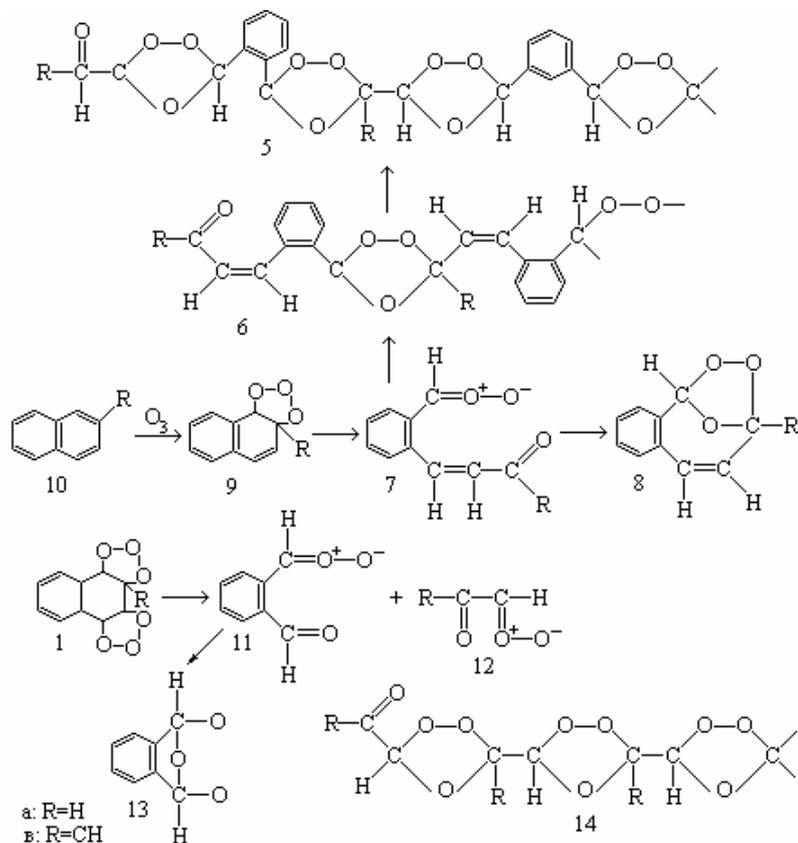
Схема 1.4.1



Диозонид при нагревании образует, в основном, полуальдегид фталевой кислоты (5) и глиоксальевую кислоту, а при обработке водой дает о-фталальдегид и глиоксаль. Атака молекулы нафталина первой молекулой озона требует дополнительных затрат энергии на преодоление сопряжения ароматической системы. Вторая молекула озона присоединяется к по существу изолированной С=С связи поврежденного цикла. Образовавшиеся электроотрицательные фрагменты защищают оставшееся ароматическое ядро от действия озона. При проведении реакции озона с нафталином и его замещенными гомологами в инертных (апротонных) растворителях продукты реакции (диозониды) формируют сшитые структуры, которые выпадают из растворов в виде белых осадков. Их строение было

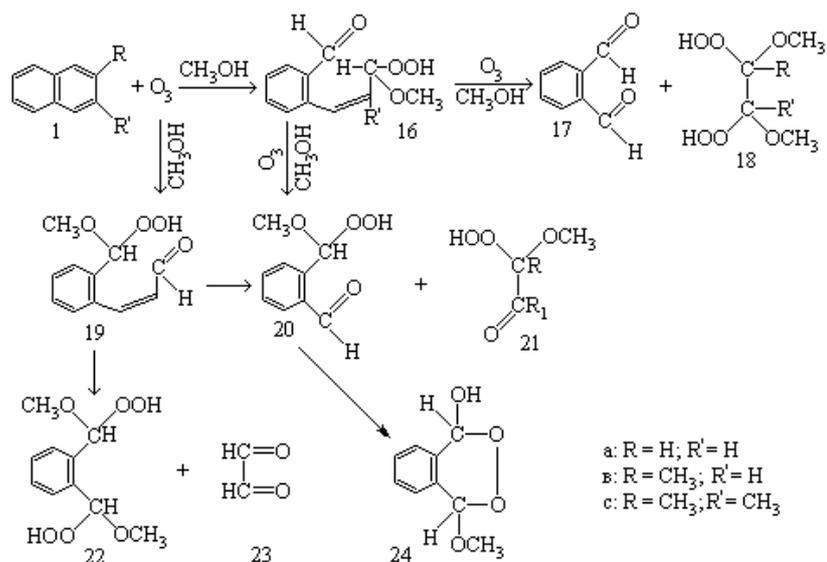
предметом нескольких исследований [7, 8, 16], результаты которых в интегральном виде можно представить схемой:

Схема 1.4.2



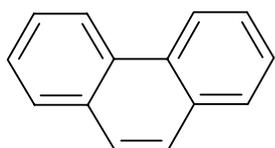
Продукты реакции состоят, в основном, из смеси нерегулярных сополимеров, содержащих структуры 16(5), 17(6), 18(8), 94 [17, с. 161]. Несколько иные продукты получают при озонировании нафталина и замещенных нафталинов в протонодонорных растворителях [8, 16]. Нафталины в растворе метанола так же как и в апротонных растворителях присоединяет две молекулы озона, образуя растворимые пероксиды, структура которых отличается от озонидов:

Схема 1.4.3

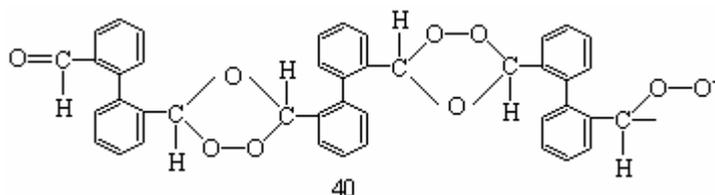


Большая часть представленных на схеме 1.5.3 продуктов лабильны и склонны к дальнейшим превращениям. В частности, пероксид (22) был идентифицирован в реакционной смеси при пониженных температурах. При повышении температуры он циклизовался с образованием 4-метокси-2,3-бенздиоксан-1-ола (24). При нагревании соединения (22) и (24) превращаются соответственно в метиловый эфир полуальдегида фталевой кислоты и диметилфталат. В смеси продуктов содержались (22a) в количестве 3%, (22) - 70% и (23) - 7 вес %, из чего можно установить, что индукционное влияние озонидного цикла, образовавшегося в предыдущем акте реакции, проявляется в предпочтительном образовании биполярного иона у углеродного атома, наиболее удаленного от места присоединения первой молекулы озона.

Третий член ряда - фенантрен



реагирует с озоном так же эффективно как и нафталин, образуя полимерный озонид [7]:

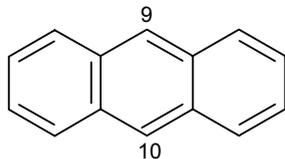


Особенности строения молекулы фенантрена обуславливают его способность легко присоединить одну молекулу озона, после чего реакция сильно замедляется. Как и в случае нафталина это замедление обусловлено электроотрицательным индуктивным эффектом

озонидных групп. В продуктах термического и гидролитического разложения 40 с высокими выходами присутствуют дифеновая (41) и дифенальдегидная кислоты.

Разложение 40 в среде сильных окислителей позволяет получить 41 с выходом до 96% [8, 18, 19].

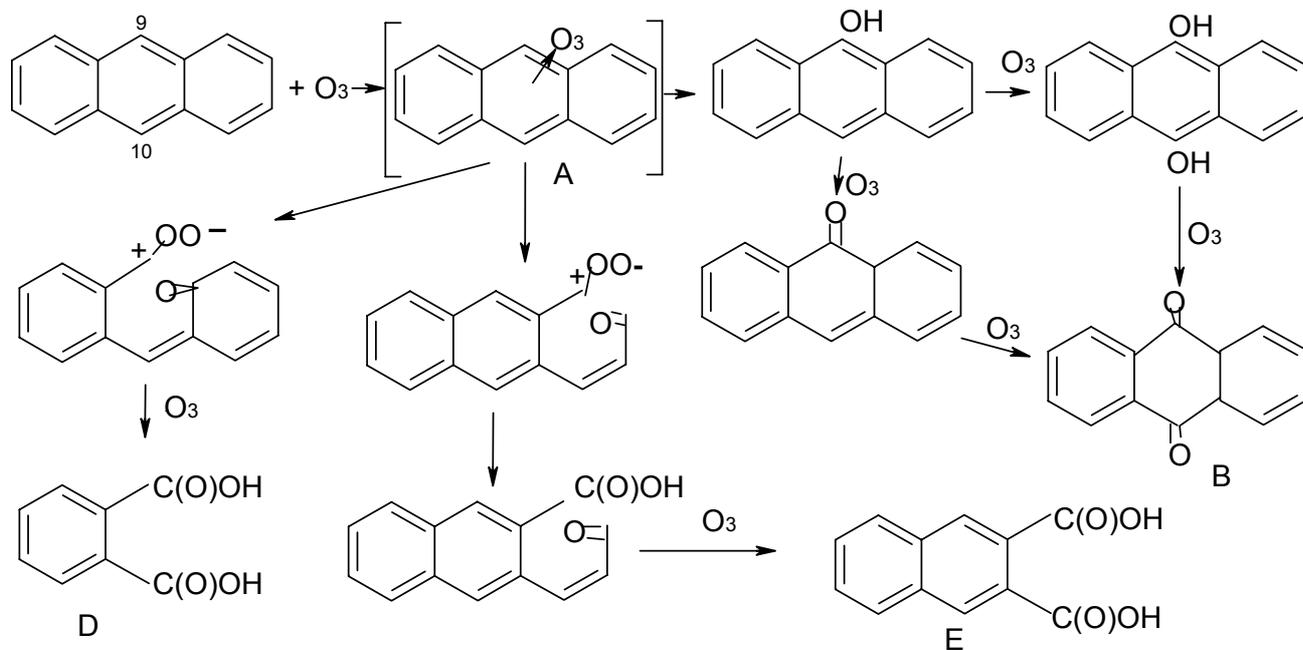
Ближайший родственник фенантрена, по существу его изомер - антрацен -



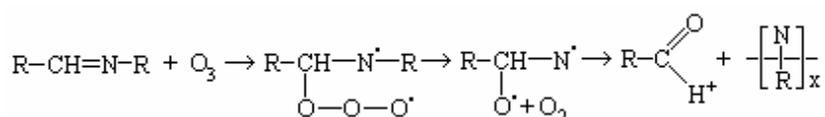
реагирует с озоном в позициях 9,10, образуя в качестве главного продукта не озониды, а антрахинон [7, 8]. В ходе реакции на одну молекулу антрацена затрачивается 3 молекулы озона. Состав продуктов сложен и сильно зависит от условий проведения реакции, особенно от природы выбранного растворителя [20, с. 229]. Вторым продуктом, присутствующим в больших количествах (18–67%), является фталевая кислота. В системе найдены в небольших количествах также антрагидрохинон, семихинон и 4,3-нафталиндикарбоновая кислота, которую можно рассматривать как результат обычного присоединения озона к С=С-связям ароматического кольца. Образование антрахинона сопровождается выделением молекулярного кислорода, т.е. из молекулы озона только один атом кислорода остается связанным в продуктах реакции.

Образование антрахинона из антрацена вызвало повышенный интерес к механизму этой реакции и в печати был опубликован ряд работ, посвященных подробному исследованию состава продуктов и механизму реакции озона с антраценом, обзор которых дан в [17, с. 168].

Схема 1.4.5



Первой стадией реакции является образование промежуточного комплекса (А) с разнообразными последующими перегруппировками, вероятность которых определяет набор конечных продуктов реакции (В, D, E). Изомеризация А с выбросом молекулы кислорода определяет канал образования антрола и антрахинона (В). внедрение озона в С=С-связь центрального цикла разрушает этот цикл и приводит к образованию фталевой кислоты (D), ее полу- или диальдегида (на схеме не показаны), внедрение озона в один из краевых циклов является причиной появления нафталиндикарбоновых кислот в продуктах реакции. Такое сложное поведение образовавшегося промежуточного комплекса (А) обусловлено свойствами системы и отличается от описанных выше случаев присоединения озона к бензолу или нафталину тем, что расположенные рядом с С₉ или С₁₀ атомы углерода (С₁₁ или С₁₃) входят в ароматическую систему, которая сообщает им более электроотрицательные свойства по сравнению с атомами углерода в несопряженной цепи. При рассмотрении особенностей взаимодействия озона с кратными связями, в которых один из атомов имеет повышенную электроотрицательность (связи С=N, N=N или С=O), указывалось [21], что реакция протекает с потерей двух атомов кислорода, а иногда и с расщеплением цепи:



Таким образом, при исследовании реакции озона с АУ были обнаружены два типа присоединения озона к С=С-связям ароматического ядра. В одном случае сохраняются все три кислорода молекулы озона и образуются озониды, имеющие много общего с рассмотренными

ранее озонидами олефинов. В другом случае в молекуле нового соединения сохраняется один атом кислорода из трех. Такой тип присоединения обусловлен тем, что один из атомов при C=C-связи, по которой происходит присоединение, по тем или иным причинам имеет меньшую реакционную способность, чем другой. Наряду с реакцией присоединения наблюдается реакция внедрения в C-H связи АУ. Эта реакция характерна и для ряда других соединений – парафиновых углеводородов, фенола и т.д. [7].

1.5. Реакции озона с полисопряженными системами

В числе последних наибольший интерес представляют недавно открытые фуллерены и давно известный графит. Химия фуллеренов – одна из наиболее динамично развивающихся пограничных областей между химией, физикой и материаловедением. Основной поток исследований химических свойств и превращений фуллеренов направлен на изучение особенностей их выделения [22], строения молекул [23, 24], получение новых соединений и материалов с их участием [25-27], внедрение функциональных групп или гетероатомов в их молекулы [25, 27], а также на возможность использования взамен традиционных добавок к материалам массового производства, таких как ингибиторы окисления [28], токопроводящие компоненты [26] и другие. В числе реагентов, используемых для модификации фуллеренов, часто фигурирует озон, который легко реагирует с ними, образуя оксиды, кетоны и иные продукты [29]. Реакция фуллерена C₆₀ (Ф₆₀) с озоном протекает легко при нормальных условиях (k = ~10³ л/моль.с), после присоединения одной молекулы озона к молекуле Ф₆₀ реакция сильно замедляется [30]. При умеренно низких температурах (t < 0⁰ С) в системе найден первичный озонид [31], который далее изомеризуется в оксид:



Промежуточный первичный озонид оказался рекордсменом по стабильности, поскольку описанные ранее первичные озониды родственных соединений существовали только при низких температурах (~100 К [26]). Изменение числа атомов углерода в молекуле фуллерена при сохранении ее шаровой формы существенно влияет как на стехиометрию, так и на состав продуктов реакции. Так, действие озона на фуллерен C₇₀ сопровождается разрушением каркаса, а в реакцию вступает до 22 молекул озона на каждую молекулу C₇₀. Однако, и в этом случае реакция практически останавливается, несмотря на то, что в молекуле осталось еще 23 потенциально реакционно-способных центра. Замедление реакции обусловлено индуктивными эффектами образовавшихся в результате действия озона функциональных групп.

Графит также можно рассматривать как ароматическую полисопряженную систему, поскольку ее плоские структурные элементы построены из шестичленных циклов, связанных между собой кратными связями. Уникальные термомеханические и электромагнитные свойства графита поддерживают неослабевающий интерес к нему на протяжении многих лет [32]. При действии озона на графит, особенно в блоке, заметных внешних изменений не происходит.

Однако, более тщательные наблюдения показали, что озон активно реагирует с поверхностью материала. Использование методов туннельной спектроскопии позволило установить, что поверхность покрывается кавернами [33]. Протекание химических реакций при действии озона на графит проявляется более явно, если вместо блочных образцов использовать мелко раздробленные порошки графита. Озон в этом случае активно реагирует с порошком, происходит разогрев образцов, на поверхностях графенов образуются функциональные группы, накапливаются стабильные свободные радикалы перекисной природы [34]. Предположительно, реакция протекает с образованием первичных озонидов, меньшая часть которых превращается в нормальные озониды, большая часть – деградирует, образуя карбонильные группы и газообразные соединения (CO, CO₂). Это подтверждается и большой потерей веса образцов в ходе реакции.

Заключение

Изложенные выше показывает насколько сильно влияют на механизмы реакций казалось бы несущественные отличия в строении различных членов семьи ароматических углеводородов. В ряду: моноциклическая(бензол) – двудерная(нафталин) – трициклическая(фенантрен) молекулы, несмотря на общее повышение реакционной способности, количество молекул озона, присоединяющихся в лимитирующей стадии реакции, плавно уменьшается в последовательности 3:2:1. Два трициклических изомера: фенантрен и антрацен дают в качестве основного продукта первого акта реакции два разных продукта: фенантрен образует моноозонид, антрацен - промежуточные антрол и антрон. Наличие заместителей при ароматических циклах еще больше расширяет спектр первичных и вторичных продуктов, позволяя наряду с молекулярными каналами превращений лабильных промежуточных продуктов открывать свободно радикальные и цепные. Это значительно расширяет возможности использования реакций озона с ароматическими углеводородами как в исследовательской практике, так и в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Von Gorup-Besanez E. // Liebigs Ann. Chem., 1863, B. 125, S. 207.
2. Harries C.D. // Liebigs Ann. Chem., 1905, B. 343, S. 311..
3. Harries C.D., Weiss V. // Liebigs Ann. Chem., 1905, B. 343, S. 369.
4. Molinari E. // Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1907, B. 40, S. 4154.
5. Levine A.A., Cole A.G. // J. Am. Chem. Soc., 1932, V. 54, P. 338.
6. Wibaut J.P. // Chimia, 1957, V. 11, P. 298.
7. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями, М., Наука, 1974, 322 с.

8. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. V. 2, Nonolefinic Compounds N.-Y., L., 1982, Academic Press., P. 497.
9. Bailey P.S., Ward J.W., Carter T.P., Nich Jr. E., Ficher C.M., Khashab A-I.V. // J. Am. Chem. Soc., 1974, V. 96, P. 6136.
10. Шерешовец В.В., Комиссаров В.Д., Галимова Л.Г. // Изв. АН СССР, серия хим., 1980, С. 2632.
11. Шерешовец В.В., Галимова Л.Г., Комиссаров В.Д.// Изв. АН СССР, серия хим., 1981, С. 2488.
12. Andrews L.J., Keefer R.M.// J. Am. Chem. Soc., 1950, V. 72, P. 3113.
13. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н. // Изв. АН СССР, серия хим., 1973, С.677.

14. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. Луганск, СТИ, 2004, с. 20.
15. Богуславская И.Л., Кожушкова Л.И., КозорезЛ.А., Якоби В.А. Способ получения 2-метилантрахинон-карбоновой кислоты Авторское свид. СССР №319212, Бюлл. Изобр.,1976, №2, с.180.
16. Bailey P.S. // Chem. Rev., 1958, V. 58, P. 925..
17. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф Разумовский С.Д.,. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. Луганск, СТИ, 2004, с. 20.
18. Русьянова Н.Д., Кокшаров В.Г. // Труды Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, изд-во АН Каз.ССР, 1963, С. 433.
19. Калакуцкий В.Т., Русьянова Н.Д. // Сб. «Химические продукты коксования углей», ВУХИН, 1969, № 5, С. 232.
20. Razumovskii S.D., Zaikov G.E. Ozone and its Reactions with Organic Compounds. Elsevier, Amsterdam, 1984, 402 p.
21. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // Журн. Орган. химии, 1972, т. 8, с. 468.
22. Jovanovic T., KorugaD., Jovancicevic B., Simic-Kristic J.// Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2003. v.11, №4, p. 383.
23. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // УФН. 1998. Т.168. №11. С.1195.
24. Соколов В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. №7. С. 1211.
25. Булгаков Р,Г., НевядовскийЕ.Ю., Беляева А.С., Голикова М.Т., Ушакова З.И., Пономарева Ю.Г., Джемилев У.М., Разумовский С.Д., Валямова Ф.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. №1, С. 144.
26. Koval'chuk A.V., Golovataya N.M., Shevchuk A.F., Naiko D.A., Basiuk E.V. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2004. V.12, №3, P. 697.

27. Lai F. Baoyun S. Xiaoran He, Zhennan Gu, // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2002. V.10, №4, P. 353.
28. Cataldo F. // *Polym. Degrad. Stab.* 2001. V. 72, №2, P. 287.
29. Булгаков Р.Г, Невядовский Е.Ю., Беляева А.С, Голикова М.Т., Ушакова, Разумовский С.Д., Джемилев У.М. // *Изв. АН. Сер. хим.*, 2004, С. 144.
30. Разумовский С.Д., Булгаков Р.Г., Невядовский Е.Ю. // *Кинетика и Катализ*. 2003. Т. 44, № 2, С. 246.
31. Heyman D., Bachilo S.M., Weisman R.B., Cataldo F., Fokkens R.H., Nibbering N.M.M., Vis R.D., Chibante L.P.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122, P. 11473.
32. 3-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технологии», Москва, МГУ, 13-15.10.2004, Сборник тезисов докладов, 430 с.
33. Tracz A., Wegner G., Rabe J.P. // *Langmuir*. 2003. V. 19, №17, P. 6807-12.
34. Разумовский С.Д., Горшенев В.Н., Коварский А.Л., Кузнецов А.М., Реакции графитовых порошков с озоном. 3-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технологии», Москва, МГУ, 13-15.10.2004, сборник тезисов докладов, С.144.