

УДК 546.214:547.7/8

РЕАКЦИИ БЕНЗО- И ДИБЕНЗОПРОИЗВОДНЫХ ПЯТИЧЛЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ОЗОНОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

© 2015 г. П. Ю. Андреев

Институт химических технологий

Восточнoукраинского национального университета им. В. Даля, г. Рубежное

E-mail: panyaa@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.07.2014 г.

Исследованы реакции озонирования бензо- и дибензопроизводных пиррола, фурана и тиофена в растворе уксусной кислоты. В качестве продуктов обнаружено пероксидные соединения. Предложен механизм взаимодействия озона с приведенными гетаренами. Исследована кинетика озонолитических реакций бензологов пятичленных ароматических гетероциклов (гетаренов). Реакция озона с гетаренами подчиняется бимолекулярному закону и имеет первый порядок по каждому из исходных реагентов. Найдены эффективные константы скорости, экспериментальные стехиометрические коэффициенты по озону.

Ключевые слова: пероксидное окисление, пятичленные азотсодержащие гетероциклы, жидкофазные реакции.

DOI: 10.7868/S0028242115020033

Для бензо- и дибензопроизводных пятичленных гетаренов характерны обычные реакции электрофильного замещения, свойственные ароматическим соединениям [1]. Реакции электрофильного замещения этих гетаренов протекают так же как и у пиррола, фурана, тиофена, но следует отметить некоторые особенности, связанные со стабилизирующим влиянием бензольного ядра, вызванное электроноакцепторным действием на пятичленный гетероцикл.

Электрофильное замещение в молекуле индола (I) происходит исключительно в положение 3 гетерокольца, у бензофурана (II) преимущественно в положение 2, а у тионафтена (III) – в положение 3 с заметными примесями 2-изомера [1–3]. В работах [1–4] рассмотрены реакции электрофильного замещения и окисления соединений (I)–(III), а также карбазола (IV), дибензофурана (V) и дибензотиофена (VI), однако наблюдается недостаток работ по исследованию реакции этих соединений с таким электрофильным окислителем как озон. Нами изучена реакция гетаренов (I)–(VI) с озоном в растворе ледяной уксусной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление гетаренов (I)–(VI) проводили в термостатированном реакторе, представляющем собой стеклянную колонку объемом 0.1 дм³ с мелкопористой перегородкой для диспергирования озон-воздушной смеси, и обратным холодильником.

В реактор загружали 0.05 дм³ ледяной уксусной кислоты, расчетное количество гетарена и подавали озон-воздушную смесь со скоростью 3.3×10^{-3} дм³/с. Количество исходных гетаренов в растворе определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-80 с ПИД на колонке длиной 2 м, заполненной носителем Chromaton N-AW с нанесенной на него неподвижной фазой ПНФС-6. Пероксиды определяли иодометрически, после продувки через реактор воздуха для удаления остатков озона, по методу, описанному в [6]. Концентрацию карбоновых кислот определяли щелочным титрованием 0.05 N раствором гидроксида натрия после испарения растворителя. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках КВг.

Для определения концентрации озона в газовой фазе применяли спектрофотометрический метод, основанный на измерении оптической плотности газового потока в УФ-области (254–290 нм). Количество поглощенного озона определяли по разности его концентраций на входе и на выходе из реактора с учетом скорости подачи озон-оздушной смеси. Для изучения кинетики расходования озона был использован спектрофотометр “Spektrom-202”, в измерительную камеру которого помещена проточная кювета с кварцевыми окнами. Материал кюветы – тефлон. Чувствительность прибора по озону составляла 10^{-7} моль/дм³ озона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление соединений (I)–(III) озоном рассмотрено в работах [7–9]. Показано, что при озонировании бензопроизводных (I)–(III) в хлороформе протекает реакция с разрывом C–C-связи гетероцикла и поглощается 1–1.8 моль озона на моль гетарена. Реакция озона с дибензопроизводными (IV)–(VI) в литературе не описана.

Ранее, при исследовании реакции пятичленных гетаренов [10] и их метилпроизводных [11] с озоном в уксусной кислоте нами в качестве первичных продуктов были обнаружены гидропероксипероксиды линейного строения. Экспериментально найденный стехиометрический коэффициент озона $n_{\text{экс}}$ составлял 1.95–1.74 моль на моль гетероароматического субстрата. Эффективная константа скорости реакции озонлиза пиррола фурана и тиофена $k_{\text{эф}}$ колеблется в пределах $(1.8 \times 10^5 - 34.8 \text{ л/моль с})$ в зависимости от природы гетероатома (таблица) [10].

На основании полученных экспериментальных и литературных данных [7–9] предложен механизм взаимодействия озона с бензопроизводными (I)–(III) в растворе уксусной кислоты при 290К, в соответствии с которым на первой стадии протекает быстрая электрофильная атака озона по двойной связи гетерокольца с поглощением 1 моля O_3 на моль субстрата и образованием озонидов, которые в дальнейшем трансформируются с деструкцией гетероцикла по схеме 1. Озон в реакции с (I)–(III) проявляет себя типичным электрофилом и реаги-

рует по двойной связи (2–3) гетерокольца с образованием продуктов разрушения ароматической системы, в соответствии с данными работ [7, 8], в которых показано, что озон, как специфический агент двойной связи, атакует связь ароматической системы, обладающей наименьшей энергией локализации.

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что взаимодействие озона с соединениями (I)–(III) может быть представлено в виде схемы 1, согласно которой реакция протекает в соответствии с классическим механизмом, включающим стадию образования π -комплекса строения (VII), далее происходит первичная атака озона по атому углерода преимущественно в β -положении для гетаренов (I), (III) и преимущественно в α -положение для (II) с образованием σ -комплекса (VIII), переходящего в озониды строения (IX). Последние в зависимости от строения исходного бензпроизводного трансформируются с раскрытием гетероцикла в 2-аминобензальдегид (X), салициловый (XI) или тиосалициловый альдегид (XII).

Получающиеся бензальдегиды (X)–(XII), в свою очередь, являются промежуточным соединениями, которые после атаки озона на π -электронную систему ароматического цикла трансформируются с образованием соединений пероксидного характера. Поглощается еще ок. 3 молей O_3 на моль субстрата с образованием триозонида и последующим разрушением ароматического цикла и образованием пероксидных соединений.

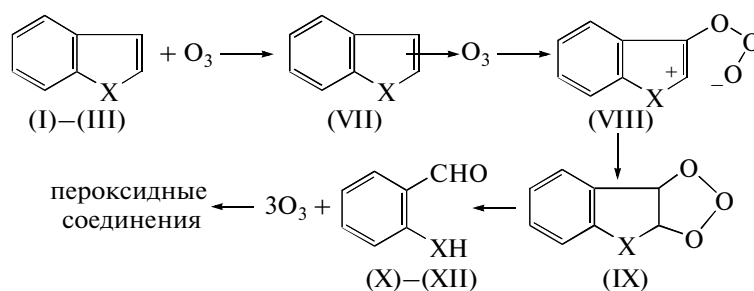


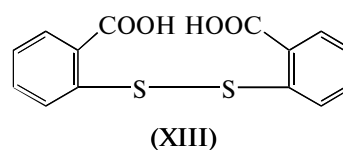
Схема 1.

где X = NH – (I), O – (II), S – (III).

Исследованные после окончания озонирования пероксидные соединения, реагируют с иодистым калием в две стадии: в течение первой, быстрой (продолжительность 1 ч), выделяется молекулярный иод в количестве, эквивалентном одной конечной гидропероксидной группе, а в течение второй, стадии медленной (24 ч) – эквивалент еще двух групп (табл. 1). Согласно литературным данным [10] легче вступают в реакцию с KI гидропероксидные группы, труднее восстанавливаются

пероксидные группы, по своей природе соответствующие диалкилпероксидам.

При окислении тионафта (III) в качестве конечных продуктов обнаружен 2,2'-дикарбосидифенилсульфид (XIII), выход которого в продуктах окисления составляет 26.7%.



Стехиометрические характеристики взаимодействия озона с пирролом, фураном, тиофеном их бензопроизводными (I)–(III) и дибензопроизводными (IV)–(VI) в ледяной уксусной кислоте при 290 К. $[ArH]_0 = 1.0 \times 10^{-2}$; $[O_3]_0 = 4.0 \times 10^{-5}$ моль/дм³

Гетарен	$n_{\text{экс}}$, $\frac{\text{моль } O_3}{\text{моль ArH}}$	Концентрация пероксидов, моль/дм ³ × 10 ²		$k_{\text{эф}}$, дм ³ /моль с
		после 1 ч выдержки	после 24 ч выдержки	
Пиррол	1.95	1.15	1.91	1.8×10^5
Фуран	1.91	1.03	1.88	1.2×10^3
Тиофен	1.74	0.95	1.64	34.8
(I)	3.84	0.92	1.95	2.0×10^3
(II)	3.73	0.92	1.85	2.1×10^2
(III)	3.62	0.88	1.80	8.5
(IV)	5.61	1.95	1.82	76.0
(V)	5.63	1.92	1.78	0.9
(VI)	5.64	1.94	1.79	0.26

По-видимому тиосалициловый альдегид (XII) присоединяет примерно 2 моля O₃ и протекает реакция окислительной конденсации с образованием (XIII). Возможность приведенной конденсации показана [13].

Для подтверждения строения были сняты ИК-спектры полученного соединения (XIII). В полученных ИК-спектрах приведенных на рис.1, наблюдаются полосы поглощения в области 740 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связей C–S, 1470 и 1590 см⁻¹ колебания C–C связей бензольного кольца, 1720 см⁻¹ колебания группы

C=O в карбоксильной группе. Умеренно слабые полосы поглощения в области 2560 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям сульфидных групп S–S и 3020 см⁻¹ колебания связей C–H в ароматическом кольце.

Суммарный экспериментально найденный стехиометрический коэффициент озона $n_{\text{экс}}$ снижается в ряду (I) > (II) > (III) от 3.84 до 3.56 моль на моль гетарена (табл.). Заниженный расход озона на окисление (III) связан с тем, что тиосалициловый альдегид (XII) может частично присоединять не 3, а 2 моля O₃ с протеканием окислительной конден-

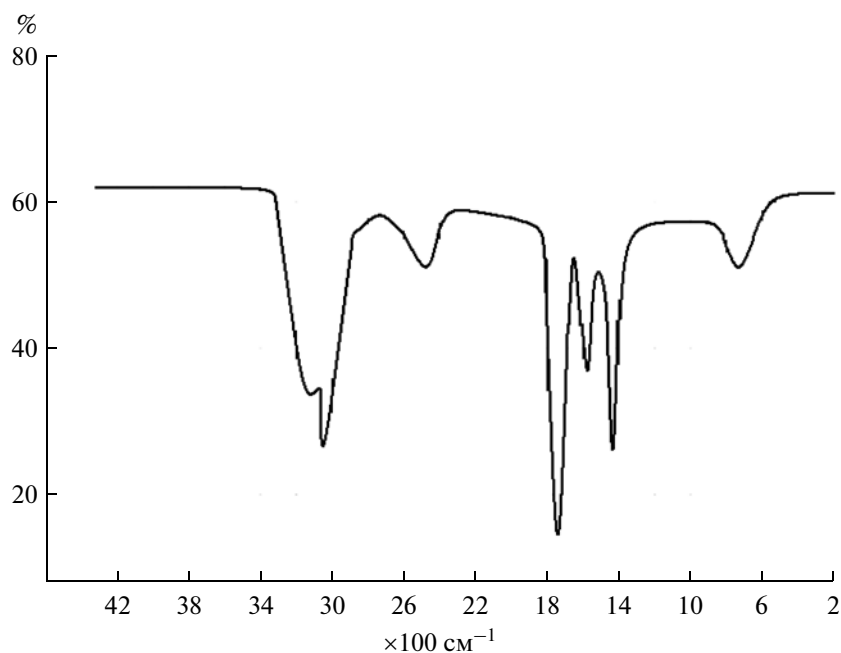
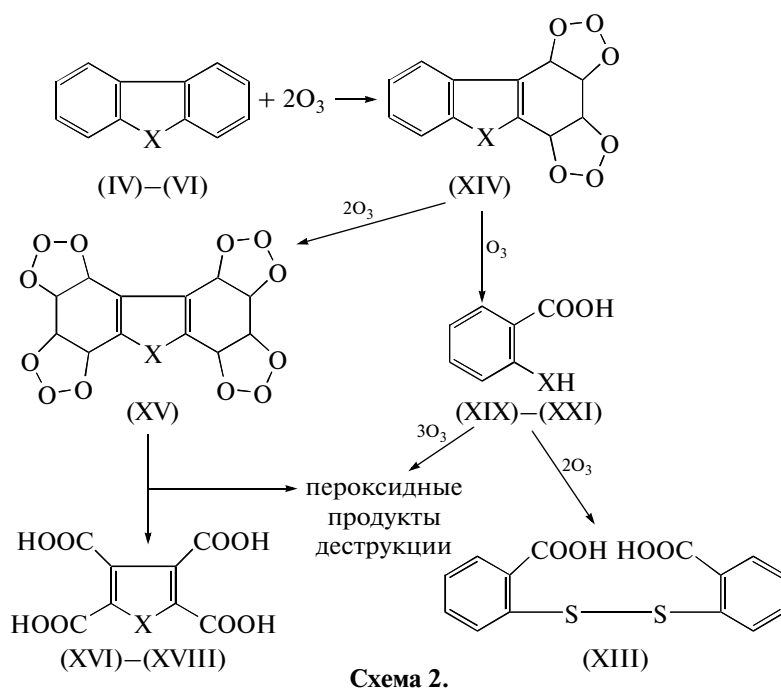


Рис. 1. ИК-спектр поглощения 2,2'-дикарбоксидифенилсульфида (XIII), полученного при окислении тионафта (III) и дибензотиофена (VI) озоном в уксусной кислоте при 290 К.

сации и образованием 2,2'-дикарбосидифенилсульфида (XIII).

При озонировании дибензопроизводных (IV)–(VI) в растворе уксусной кислоты при 290K на первой стадии протекает электрофильная атака озона по двойным связям одного из карбоциклов с поглощением 2 молей O_3 на моль субстрата и образованием диозонида строения (XIV), который в дальнейшем трансформируется в двух направлениях согласно схеме 2.

По схеме 2 по первому направлению диозонид (XIV) присоединяет еще 2 моля O_3 и трансформируется в тетраозонид строения (XV), который разрушается с образованием пероксидных продуктов, строение которых нами на данном этапе не исследовано. В продуктах озонирования, в зависимости от природы исходного дибензопроизводного, найдено ок. 15–20% пирролтетракарбонной (XVI), фурантетакарбонной (XVII), тиофентетракарбонной кислоты (XVIII), которые могут образовываться при деструкции тетраозонида (IX).



где X = NH – (I), O – (II), S – (III).

По второму направлению возможно разрушение карбоциклического озонида (XIV), с образованием, в зависимости от строения исходного гетарена – анраниловой (XIX), салициловой (XX) и тиосалициловой кислот (XXI), которые, как и при озонлизе бензопроизводных (I)–(III), являются промежуточными продуктами. Карбоновые кислоты (XIX)–(XXI) присоединяют еще ок. 3 молей O_3 с образованием пероксидных продуктов деструкции. В продуктах озонлиза дибензотиофена (VI) также как и в случае с тионафтенем (III) идентифицировано ок. 14% 2,2'-дикарбосидифенилсульфида (XIII), образование которого возможно при окислительной конденсации промежуточной тиосалициловой кислоты (XXI), что и подтверждено данными ИК-спектров (рис. 1). В соответствии с данными таблицы суммарный эксперименталь-

но найденный стехиометрический коэффициент озона $n_{\text{экс}}$ составляет 5.61–5.64 молей на моль гетаренов (IV)–(VI).

Для получения дополнительной информации о механизме изучаемых реакций были изучены кинетические особенности реакций гетаренов (I)–(VI) с озоном в среде ледяной уксусной кислоты при 290 K. Кинетику реакций изучали, измеряя начальные скорости расходования озона на выходе из реактора в газовой фазе по методике [14]. Текущую концентрацию озона в жидкой фазе определяли на спектрофотометре “Spektromom-202” с помощью безградиентного по газовой фазе реактора типа “каталитическая утка”.

Найдено, что кинетика расходования озона подчиняется бимолекулярному закону в реакции с бензопроизводными (I)–(III) (рис. 2) и дибензо-

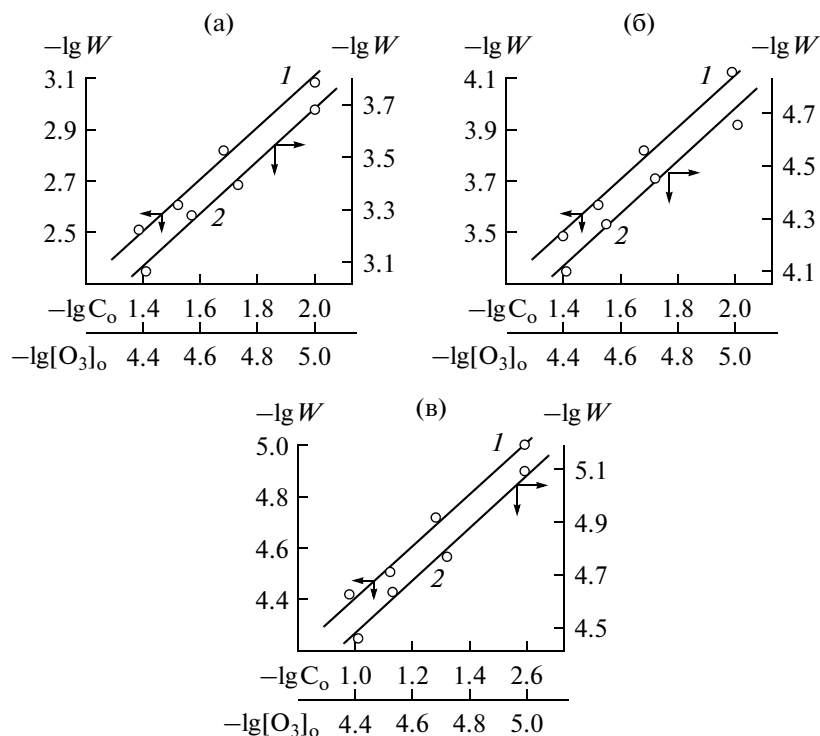


Рис. 2. Зависимость скорости окисления (W) от начальной концентрации бензопроизводных (1) и озона (2): а – (I), б – (II), в – (III), в логорифмических координатах при 290 К. $V_{O_2} = 3.3 \times 10^{-3}$ дм³/с, $[O_3]_0 = 4.0 \times 10^{-5}$ моль/дм³ (1), $[ArH]_0 = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/дм³ (2).

производными (IV)–(VI) (рис. 3) и имеет первый порядок по каждому из исходных реагентов:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{эф}[ArCH_3]_0[O_3]_0, \quad (1)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости реакции озона с (I)–(VI), учитывающая все виды взаимодействия реагентов, дм³/моль с.

Озон, вероятно, расходуется по не цепному механизму. Прекращение подачи озона в реакционную массу останавливает окисление. Как видно из таблицы, введение в молекулы пятичленных гетаренов конденсированного с ним бензольного ядра приводит к снижению реакционной способности в реакции с озоном и уменьшению скорости реакции для (I) на 2 порядка, а для (II), (III) в 4–5 раза. Аннелирование в молекулу бензопроизводных (I)–(III) еще одного бензольного ядра приводит к дальнейшему уменьшению скорости взаимодействия озона с (IV)–(VI). Эффективная константа скорости реакции озона с бензопроизводными закономерно снижается в ряду (I) > (II) > (III), а с дибензопроизводными (IV) > (V) > (VI), что в значительной степени определяется природой гетероатома.

Таким образом, в результате работы показано, что при окислении бензопроизводных (I)–(III)

озоном в растворе уксусной кислоты на первой стадии протекает быстрая электрофильная атака озона по двойной связи гетерокольца с поглощением 1 моля озона на моль субстрата и образованием озонидов, в дальнейшем трансформирующихся с деструкцией гетероцикла в промежуточные бензальдегиды, которые после атаки озона на π -электронную систему ароматического цикла образуют соединения пероксидного характера.

Предположено также, что при озонировании дибензопроизводных (IV)–(VI) на первой стадии протекает атака озона по двойным связям одного из карбоциклов с поглощением 2 молей озона и образованием диозонида, который в дальнейшем трансформируется по двум направлениям с образованием пероксидов и гетероциклических тетракарбоновых кислот.

Кинетика расходования озона в реакциях с гетаренами (I)–(VI) подчиняется бимолекулярного закона и имеет первый порядок по каждому из исходных реагентов.

Введение в молекулы пятичленных гетаренов бензольного ядра приводит к уменьшению скорости реакции с озоном. Аннелирование в молекулу бензопроизводных еще одного бензольного ядра приводит к дальнейшему снижению скорости реакции. Эффективная константа скорости реакции

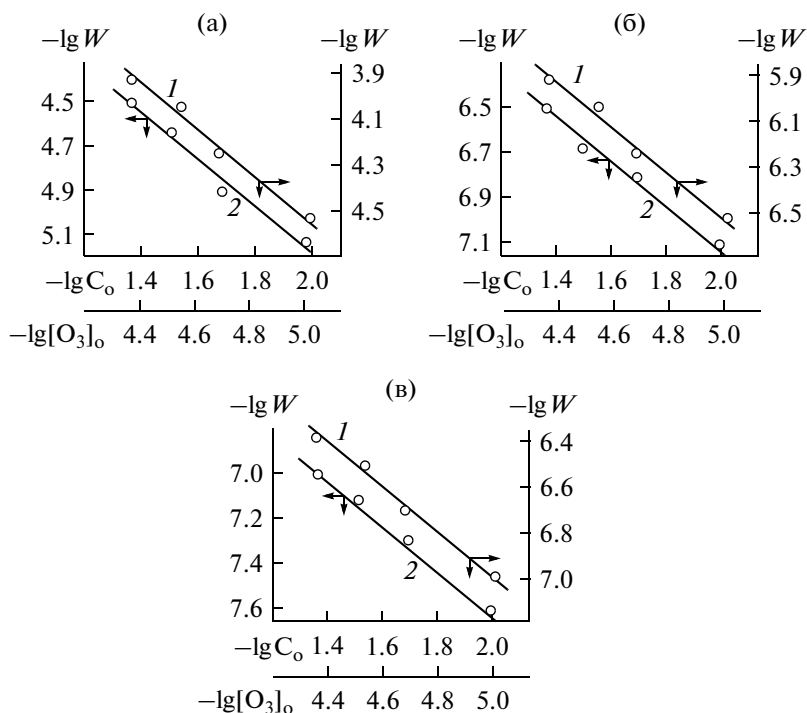


Рис. 3. Зависимость скорости окисления (W) от начальной концентрации дибензопроизводных (1) и озона (2): а – (IV), б – (V), в – (VI), в логарифмических координатах при 290 К. $V_{O_2} = 3.3 \times 10^{-3}$ дм³/с, $[O_3]_0 = 4.0 \times 10^{-5}$ моль/дм³ (1), $[AgH]_0 = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/дм³ (2).

озона с бензопроизводными снижается в ряду (I) > (II) > (III), а с дибензопроизводными (IV) > (V) > (VI).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльдерфилд Г. Гетероциклические соединения. Т. 2 // Пер. с англ. М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. 438 с.
2. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975. 398 с.
3. Пакет Л. Основы современной химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1971. 352 с.
4. Катрицкий А., Лаговская Дж. Химия гетероциклических соединений. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 288 с.
5. Sukari M.A., Vernon J.M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1983. № 9. P. 2219.
6. Комиссаров В.Д., Комиссарова И.Н., Фарахова Г.Н., Денисов Е.Т. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 6. С. 1205.
7. Bailey P.S. // Chem. Revs. 1958. V. 58. № 4. P. 925.
8. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. V. 2. Non-olefinic Compounds. N-Y: L. Academic Press, 1982. 497 p.
9. Witkop B. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 12. P. 3193.
10. Andreev P.Yu. // Russian J. of Applied Chemistry. 2012. V. 85. № 9. P. 1395.
11. Андреев П.Ю. // Укр. хим. журнал. 2012. Т. 78. № 8. С. 112.
12. Эмануэль Н.М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. М.: Химия, 1969. 495 с.
13. Ципенюком В.П., Билькис И.И., Якоби В.А., Шейн С.М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1975. № 6. С. 60.
14. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.