
УДК 541.13

РЕАКЦИИ ОЗОНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ СУБСТРАТАМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

¹Д.А. Леменовский, ¹С.А. Юрин, ¹В.В. Тимофеев, ²В.К. Попов,
²В.Н. Баграташвили, ³Ю.Е. Горбатый, ¹Г.П. Брусова, ¹В.В. Лунин

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

²Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Троицк,
Московская область, Россия

³Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,
Россия

Поступила в редакцию 19.02.2007 г.

Предложена оригинальная методика проведения реакций органических субстратов с озоном в сверхкритических (СК) средах и впервые проведены такие реакции с участием дициклопентадиена и *o*-изопропениланилина в среде СК-СО₂. С помощью хроматомасс-спектрометрического анализа, ИК и ЯМР спектроскопии определены продукты превращения органических субстратов. Показано, что в случае *o*-изопропениланилина СК-СО₂ выступает одновременно как эффективный растворитель озона и субстрата, как кинетический стабилизатор озона и как полноценный химический реагент.

Ключевые слова: озон, озонирование органических соединений, сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂), дициклопентадиен.

ВВЕДЕНИЕ

Озон широко используется в различных технологических процессах [1], в первую очередь для очистки питьевой воды, промышленных стоков, а также для дезинфекции. Что же касается использования озона в препаративной химии, то здесь его уникально высокая реакционная способность создает серьезные проблемы. Так, хорошо известна склонность озона к гомогенному и к гетерогенному терморазложению с образованием молекул кислорода даже при умеренных температурах [1]. Большинство реакций озона с органическими и неорганическими веществами в жидкой и газовой фазах являются плохо управляемыми, дающими широкий спектр продуктов [1]. Это обусловлено многоканальностью, многостадийностью, а часто и радикально-цепным механизмом реакций озона. Поэтому количество успешных попыток осуществить препаративные реакции с озоном для получения ценных органических продуктов в настоящее время невелико [2]. Тем не менее, имеется устойчивый практический интерес к реакциям озона с органическими соединениями, так как сам озон после реакции не порождает экологически вредных продуктов, а протекающие превращения органических субстратов обычно очень глубоки и привлекательны с точки зрения образующихся продуктов. Постепенно исследователями вырабатываются приемы, позволяющие проводить озонирование приемлемо регулируемо. Для обеспечения максимальной селективности процесса чаще всего максимально снижают температуру реакции и, по возможности медленно, вводят озон, а также полярные добавки

[3—6]. В результате удается осуществлять очень интересные превращения весьма сложных органических молекул [7—12].

Важнейшей тенденцией в современной «зеленой» химии [13—17] является использование сверхкритического CO₂ (СК-CO₂) как экологически чистого и дешевого растворителя для проведения многих реакций. Наш интерес к изучению процессов озонирования в сверхкритических флюидах (СКФ) как растворителях продиктован следующими причинами. СКФ и, в частности, СК-CO₂ являются неплохими растворителями многих органических соединений и, кроме того, хорошо растворяют газы (вследствие большого свободного объема) [18], в частности, озон [19]. При этом СК-CO₂ является практически инертным по отношению к озону [19]. Таким образом, в СК-CO₂ имеется принципиальная возможность получения гомогенной реакционной смеси с достаточно высокой концентрацией озона и органического субстрата. При этом наличие свободного объема в СК-CO₂ снимает проблему диффузионного лимитирования, типичного для быстрых реакций в жидкостях. Следующим важным обстоятельством является то, что (как прямо показано в нашей работе [20]) СК-CO₂ служит ингибитором взрывных реакций озона, так как концентрация CO₂ обычно на несколько порядков выше, чем концентрация O₃, и имеет место эффективная кинетическая стабилизация озона и продуктов его реакции в столкновениях с CO₂. Это может позволить осуществить озонирование при достаточно высоком парциальном давлении O₃ (вплоть до нескольких атмосфер). В результате может оказаться возможным существенное повышение селективности взаимодействия озона с определенными функциональными группами и даже осуществление достаточно необычных для озона реакций.

Взаимодействия реагентов в СКФ имеют свои, порой достаточно четко выраженные макрокинетические особенности [16, 18]. Не исключено, что именно они в дальнейшем позволят сделать реакции ряда органических соединений с озоном существенно более контролируемыми и управляемыми. Необходимо также указать, что для проведения препаративных реакций с высокими выходами целевых продуктов при использовании СК растворителей необходимо решить целый комплекс новых технических и методических проблем, которые отсутствуют в традиционных методиках озонирования [12].

В данной работе впервые экспериментально реализован новый подход к озонированию, основанный на использовании сверхкритических флюидов в качестве среды для проведения реакций озона. Представлены результаты первых экспериментов по озонированию в среде СК-CO₂ двух органических веществ — димера цикlopентадиена и *o*-изопропениланилина. Выбор этих соединений в качестве модельных обусловлен необходимостью получения информации о сравнительной конкурентной реакционной способности разных функциональных групп при осуществлении реакций озонирования в СК-CO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установки для озонирования в СК-CO₂

Общая блок-схема установки для проведения озонирования органических соединений в СКФ представлена на рис. 1. Для проведения реакций O₃ с органическими субстратами использовались реакторы из нержавеющей стали с рабочими объемами 100 и 150 см³, снабженные системой подачи реагентов (озон, органический субстрат, CO₂), а также датчиками давления и температуры. Реакторы были

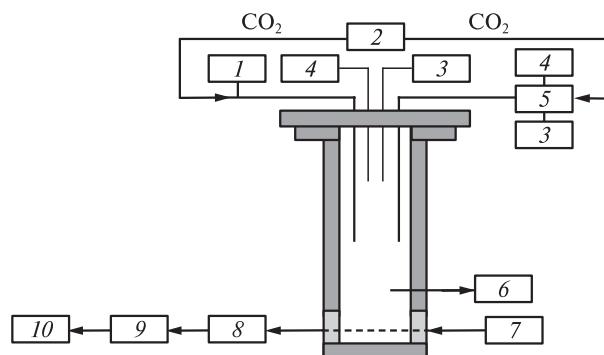


Рис. 1. Общая блок-схема установки озонолиза органических соединений:

1 — система электросинтеза, очистки и напуска концентрированного озона (O_3 до 95 объемн. %, остальное O_2 до 5 объемн. % и следы N_2) в реактор; 2 — система напуска газообразного CO_2 (CO_2 — 99,9 объемн. %, ~0,1 объемн. % N_2) с последующей компрессией до СК- CO_2 ; 3 — цифровой датчик температуры; 4 — цифровой датчик давления; 5 — система введения в реактор растворенного в СК- CO_2 органического субстрата из специального смесителя при давлении К- CO_2 от 25 до 30 МПа; 6 — система вывода и отбора продуктов озонолиза из реактора; 7—10 — оптическая система УФ зондирования реакционной смеси в реакторе

рассчитаны как на вакуумирование до давления 0,1 Па, так и на проведение реакций при высоких давлениях CO_2 вплоть до 25 МПа. Один из реакторов был снабжен оптическими окнами из кварцевого стекла марки КУ, которые были предназначены для спектрального детектирования O_3 в реакторе в диапазоне длин волн поглощения 220÷300 нм. Другой реактор (на схеме не показан) не имел оптической системы для мониторинга реакционной смеси, однако его конструкция позволяла значительно упростить извлечение продуктов реакции и последующую подготовку к дальнейшим экспериментам.

Транспорт озона, диоксида углерода, смеси органического субстрата в СК- CO_2 в реактор, а также отбор продуктов реакции производился с помощью капиллярных трубок и запорных вентилей из нержавеющей стали. Оптический сигнал от прошедшего через реактор УФ излучения, выделенного монохроматором (7), регистрировался фотоэлектронным умножителем (8). Затем токовый сигнал оцифровывался мультиметром (9) и подавался для последующей обработки на компьютер (10).

В предварительно вакуумированном реакторе (остаточное давление газов $P_{\text{ост}} \approx 10^{-1}$ Па) мы получали смесь озона с СК- CO_2 при общем давлении от 8 до 10 МПа. Наши исследования такой системы ($O_3/\text{СК-}CO_2$), проведенные ранее [19], показали, что мономолекулярный распад O_3 в СК- CO_2 протекает не в объеме, а гетерогенно с константой скорости $k_{O_3}^1 \approx 10^{-4}$ с⁻¹. Согласно этим данным озон в СК- CO_2 разлагается медленно (период полураспада O_3 составляет ~2 часа), и за время подготовки всей установки к проведению эксперимента, которое не превышает 15 минут, степень деструкции O_3 в реакторе не превышает 2÷3 %. Это подтверждается данными, полученными нами с помощью оптической системы УФ зондирования. Проблема устойчивости O_3 в СК- CO_2 может возникать только в том случае, когда температура терmostатирования реактора превышает 50 °C. Поэтому все наши эксперименты проводились при температуре в реакторе, равной или ниже 40 °C, а парциальное давление концентрированного O_3 не превышало 13 кПа, что при наших объемах реакторов (100÷150 см³) составляло 4,5÷6,8 ммоль озона в отдельном опыте.

Для осуществления реакции окисления органических субстратов озоном в реакторе в СК-СО₂ использовали систему (5) быстрого ввода в реактор органического компонента из смесителя, где заранее готовилась смесь реагента в СК-СО₂ при температуре, равной температуре реактора, но при более высоком давлении СО₂, которое составляло 20÷25 МПа. Такая методика смешивания реагентов позволяла получить мольное соотношение О₃ и органического субстрата в реакторе, близкое к 1 : 1, при сохранении исходной температуры ~ 40 °C. Кроме того, она обеспечивала высокую скорость перемешивания реагентов из-за турбулентного характера процесса, а также за счет характерного для СКФ быстрого транспорта веществ [14].

В целом, жесткие ограничения, которые объективно накладывала методика наших экспериментов на возможность варьирования условий химических процессов, не мешали нам получить объективную информацию о наиболее важных особенностях протекания реакций исследуемых органических субстратов с озоном в СК средах.

Отметим, что реакции озона с органическими соединениями в СК-СО₂ у нас всегда протекали без взрыва смеси даже при достаточно больших парциальных давлениях озона, чему как раз и способствовала кинетическая стабилизация озона и продуктов его реакции в столкновениях с СО₂.

Методика озонирования в СК-СО₂

В качестве модельных соединений для озонирования в СК-СО₂ нами были выбраны каркасное бициклическое диеновое соединение — димер циклопентадиена и олефинзамещенный анилин — *o*-изопропениланилин.

Исследование процессов озонирования выбранных нами органических субстратов в СК-СО₂ мы во всех случаях начинали в реакторе, снабженном окнами для оптического контроля за ходом реакции, осуществляемого на длине волны поглощения озона 254 нм. Было обнаружено, что введение органического субстрата в реактор с озоном, находящимся в СК-СО₂, приводит к резкому снижению концентрации озона в реакторе. Начальную стадию можно было наблюдать с помощью оптической системы (7—10 на рис. 1). К сожалению, дальнейший количественный оптический кинетический контроль процессов озонирования был затруднен, так как кюветная часть реактора быстро становится непрозрачной на длине волны 220÷300 нм. В этой области эффективно поглощают как исходные органические вещества, так и продукты реакции.

Время протекания реакции О₃ с выбранными реагентами (R) до степени превращения озона 75 % можно оценить по формуле $\tau_{3/4} = 3 [k_{O_3+R} \cdot C_0(O_3)]^{-1}$, полученной в предположении о равенстве исходных концентраций реагентов и их реагировании «моль на моль» в рамках модели реактора идеального смешения. Для этих вычислений мы использовали известные литературные данные о значениях констант скоростей взаимодействия О₃ с дициклопентадиеном и с функциональными группами, входящими в *o*-изопропениланилин [21].

Как показали сделанные нами оценки, в случае озонирования дициклопентадиена время реакции составляет ~2·10⁻⁴ с. В случае озонирования *o*-изопропениланилина оно составляет ~5·10⁻² с для изопренильного фрагмента и ~10² с для первичной аминогруппы [22].

Мы считали необходимым значительно перекрыть это время и установили продолжительность эксперимента ~10 минут, когда все химические процессы, связанные с реакциями озонирования, при наших количествах введенных реаген-

тов можно уверенно считать завершенными. Все дальнейшие эксперименты осуществляли в более простом реакторе, не содержащем оптических окон.

Для извлечения образовавшихся продуктов из реактора во всех случаях использовали барботирование реакционной смеси через инертный органический растворитель с последующим анализом продуктов, оказавшихся в этом растворе. При этом, однако, пришлось учитывать, что не все продукты могли быть хорошо растворимы в СК-СО₂, в котором шла сама реакция. Кроме того, по мере снижения давления СО₂ в реакторе среда в нем переходила из сверхкритической в газообразную. Это сразу резко уменьшало растворимость продуктов и приводило к необходимости промывания стенок реактора. В качестве поглощающего растворителя использовался дихлорметан (CH₂Cl₂).

Анализ продуктов

Основным методом анализа продуктов реакций в СК-СО₂, была хроматомасс-спектрометрия. Кроме того, в ряде случаев мы использовали ИК и ЯМР спектроскопию.

ИК спектры регистрировались на Фурье-спектрометре Equinox 55/C Bruker. ЯМР спектроскопия проводилась на спектрометре Varian VXR-400 с рабочей частотой 400 МГц в CDCl₃ относительно TMS.

Перекисный полуаминаль Б:

¹Н-ЯМР спектр Б(CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 2,565 с. (3H, —C(O)CH₃); 3,510 уш.с. (1H, —OOH); 5,179 дуб. (2H, —N—CH₂—O); ³J(HNCH₂) = 6,75 Гц; [6,786 м. (1H); 7,011 м. (1H); 7,388 м. (1H); 7,733 м. (1H) C₆H₄]; 9,515 уш.тр. (1H, HN); ³J(HNCH₂) = 6,5 Гц.

Полуаминаль В:

¹Н-ЯМР спектр В(CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 2,504 с. (3H, —C(O)CH₃); 3,510 уш.с. (1H, —OH); 5,098 дуб. (2H, —N—CH₂—O); ³J(HNCH₂) = 6,8 Гц; [6,698 м. (1H); 6,934 м. (1H); 7,327 м. (1H); 7,660 м. (1H) C₆H₄]; 9,435 уш.тр. (1H, HN); ³J(HNCH₂) = 6,8 Гц.

o-Ацетиланилин Г:

¹Н-ЯМР спектр Г(CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 2,572 с. (3H, —C(O)CH₃); [6,640 м. (2H); 7,258 м. (1H); 7,705 м. (1H); C₆H₄]; 5,16 уш.с. (2H, —NH₂).

Таблица 1

Хроматомасс-спектрометр: хроматографическая колонка тип колонки газ-носитель объемная скорость газа метод ионизации энергия электронов	Finnigan SSQ-7000 30 м × 0,25 мм HP-5 гелий 1 мл/мин электронная ионизация 70 эВ
Температурный режим хроматографа: начальная температура время выдержки начальной температуры конечная температура время выдержки конечной температуры скорость нагревания	50 °C 3 мин 290 °C 5 мин 8 °C/мин

Хроматомасс-спектрометрический анализ (см. таблицу 1) осуществлялся на хроматомасс-спектрометре Finnigan SSQ-7000; объем вводимой пробы — 1 мкл, температура инжектора — 280 °С. Внутренние стандарты, вводимые в пробу для качественного анализа, — пердейтерированные нафталин и фенантрен.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Озонирование дициклопентадиена в СК-СО₂

Здесь наиболее неожиданным для нас оказался результат реакции димера циклопентадиена с озоном в СК-СО₂ при мольном соотношении реагентов 1:1. После завершения реакции озона с димером циклопентадиена при барботировании газообразного СО₂ через хлористый метилен в растворителе в фиксируемых количествах хроматомасс-спектрометрия обнаружила лишь наличие непрореагированного дициклопентадиена в количестве ~ 20 % от введенного в реакцию. Оценка количества дициклопентадиена, не вступившего в реакцию, была проведена по специально приготовленному стандартному раствору последнего. В реакторе после удаления СО₂ был обнаружен белый мелкодисперсный аморфный порошок, практически нерастворимый в органических растворителях (петролейный эфир, метанол, этанол, хлороформ, ТГФ, ацетон, ацетонитрил). Его инертность и нерастворимость в этих растворителях можно, по нашему мнению, объяснить его полимерным строением. Известно [23], что циклические олефины при взаимодействии с озоном классическим методом барботирования образуют полимерные озониды, которые в зависимости от строения исходного циклического олефина могут иметь маслообразный или каучукообразный вид. Такие полимерные озониды имеют в ИК спектре поглощения ряд характерных полос в областях ~ 1620 см⁻¹, 1180 ± 1140 см⁻¹, 1060 ± 1040 см⁻¹, 980 см⁻¹ [24, 25], относящихся как к олигомерным фрагментам моноперацеталей, так и полимерным циклическим пероксиэфирам [26]. Кроме того, полимерные озониды могут обладать «пространственной сеткой», являются достаточно устойчивыми соединениями при обычной температуре (~20–50 °С) и подвергаются термической деструкции при температуре выше 70 °С [27]. На рис. 2 представлен ИК спектр мелкодисперсного порошка, полученного нами при озонировании дициклопентадиена в СК-СО₂. В данном спектре отчетливо присутствует большой набор полос поглощения, характерных для полимерных озонидов, полученных из циклолефинов. Поэтому основной продукт озонирования димера циклопентадиена мы можем интерпретировать как полимерный озонид довольно сложной структуры.

В нашем случае такой полимерный озонид легко образуется при явном недостатке озона по отношению к органическому субстрату, содержащему две олефиновые группы. Еще раз отметим, что в наших экспериментах на один мольный эквивалент исходного дициклопентадиена приходился лишь один мольный эквивалент озона. Таким образом, озона хватало лишь на один эквивалент C=C кратных связей в димере циклопентадиена. Поскольку образовавшийся полимерный продукт неудобен для аналитического исследования, то методика озонирования дициклопентадиена в СК-СО₂ была модифицирована. В реакционную смесь вводили метанол в 10-кратном мольном избытке по отношению к органическому субстрату. По аналогии с работой [28] никакие «твердые полимерные» вещества в этом случае не образовывались, а все продукты реакции удавалось выделить либо пропусканием реакционной смеси через ловушку с CH₂Cl₂, либо смыvанием со стенок реактора с помощью CH₂Cl₂.

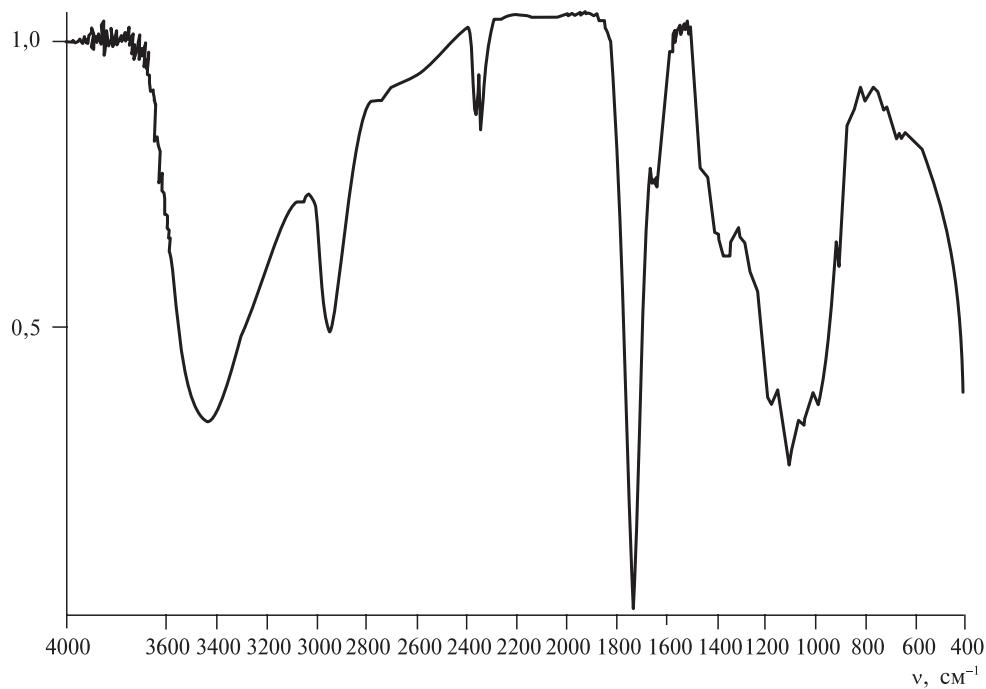


Рис. 2. ИК-спектр полимерного продукта озонолиза дициклопентадиена

Хроматомасс-спектрометрическое исследование продуктов данной реакции показало, что в данных условиях образуется сложная смесь продуктов превращения дициклопентадиена, имеющих времена удерживания в диапазоне от 10 до 25 минут. Всего данным методом отчетливо и воспроизводимо фиксируется присутствие в реакционной смеси 8 индивидуальных веществ. Поскольку все они являются производными дициклопентадиена и содержат скелет этой молекулы как доминирующий структурный фрагмент, то интенсивность их хроматографических пиков можно в первом приближении рассматривать как меру содержания этих веществ в смеси. Из восьми регистрируемых соединений мы уверенно идентифицировали четыре вещества: сам исходный непрореагировавший дициклопентадиен, который, как и в предыдущем случае (т. е. в эксперименте без добавления метанола), присутствует в количестве $\sim 20\%$ от первоначально введенного в реакцию; три продукта с одинаковыми молекулярными массами, равными 194 m/z , и очень близкими, но не совпадающими схемами фрагментации и временами удерживания на хроматографической колонке. Это, скорее всего, свидетельствует об образовании трех структурных изомеров. Сравнение интенсивности их хроматографических пиков и исходного пика дициклопентадиена показало, что суммарный выход этих трех веществ приближается к 30 % от первоначально взятого в реакцию дициклопентадиена.

Отсюда, в целом, ясна судьба приблизительно половины введенного в реакцию исходного дициклопентадиена. Во-первых, частично он остается непрореагировавшим, а кроме того, образуются изомерные соединения одного класса. Анализ масс-спектров обсуждаемых изомерных соединений показал, что они являются производными дикарбоновых кислот, образовавшимися при озонолитическом расщеплении в присутствии метанола одной из двойных связей дициклопентадиена. Для каждого из изомеров на долю молекулярного пика приходится $\sim 3 \div 6\%$

общего ионного тока. Дальнейшая их фрагментация связана с потерей CH_3- , $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{CH}_{1-2}-$, C_2H_{2-4} -групп, CO_2 . Анализ масс-спектров свидетельствует, что данные продукты являются монометиловыми эфирами образовавшихся при озонировании дикарбоновых кислот. Рассмотрение структуры дициклопентадиена показывает, что при независимом расщеплении любой одной из двойных связей дициклопентадиена может образоваться всего четыре таких изомерных монометиловых эфира дикарбоновых кислот. Мы, однако, обнаружили лишь три из них, так как два из четырех изомеров, по-видимому, хроматографически не разделяются. Следует отметить, что методом хроматомасс-спектрометрии среди продуктов озонирования (в присутствии метанола) не обнаружили собственно самих дикарбоновых кислот и производных альдегидной природы, хотя и те и другие, по нашему мнению, должны были бы образоваться в наших условиях. Скорее всего, дикарбоновые кислоты просто остаются на хроматографической колонке, имея слишком большое время выхода. Монометиловые эфиры же оказываются много подвижнее, будучи существенно менее полярными, так как в них образуется одна прочная внутримолекулярная водородная связь, а вместо другой карбоксильной группы имеется слабополярная CH_3O -группа. Альдегиды же, вероятнее всего, претерпевают вторичные превращения либо уже в реакторе, либо опять же на хроматографической колонке. Точная идентификация требует более детального анализа.

Природа образовавшихся монометиловых эфиров дикарбоновых кислот была также установлена аналогичными экспериментами, выполненными с использованием полностью дейтерированного метанола (CD_3OD). В этом случае общая хроматомасс-спектрометрическая картина оказалась полностью идентичной предыдущей, однако масса молекулярного иона каждого из изомеров возросла на три атомные единицы в силу замены CH_3O -группы на CD_3O . Кроме того, несколько изменилось в сторону увеличения изотопно-массовое распределение в сигналах, относящихся к большинству фрагментарных ионов. Мы полагаем, что это связано с незначительным протеканием протоно-дейтериевого обмена в основном скелете дициклопентадиена, скорее всего, по радикальному механизму.

Нам не удалось установить природу других четырех продуктов озонирования дициклопентадиена в $\text{CK}-\text{CO}_2$. Однако они явно имеют более сложное строение, чем те, которые обсуждались выше. Это, во-первых, следует из заметно больших времен удерживания этих веществ при их хроматографировании, а также из того, что их молекулярные массы, определенные масс-спектрометрически, больше тех, которые соответствуют представленным производным дикарбоновых кислот. Суммарный выход этих четырех неидентифицированных продуктов, по данным хроматографии, не превышает 20 %.

Итак, основной вывод из этой части исследования заключается в том, что разнесенные в пространстве кратные $\text{C}=\text{C}$ связи в дициклопентадиене реагируют в $\text{CK}-\text{CO}_2$ с озоном совершенно независимо и практически не избирательно. В целом, это предсказуемый результат, однако в явном виде он был продемонстрирован впервые.

Озонирование *o*-изопропениланилина в $\text{CK}-\text{CO}_2$

Мы выполнили сравнительные исследования озонирования *o*-изопропениланилина в различных растворителях: в CCl_4 (классическое озонирование); в среде $\text{CK}-\text{CO}_2$; в среде сверхкритического ксенона ($\text{CK}-\text{Xe}$). Выбор *o*-изопропениланилина продиктован рядом причин. Прежде всего, это соединение содержит одновременно три различных функциональных фрагмента, потенциально активных в

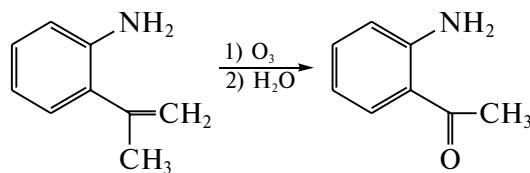


Рис. 3. Озонирование *o*-изопрениланилина газообразным O_3 в обычных условиях

реакциях с озоном: ароматическое кольцо, экзоциклическую олефиновую группу и первичную аминогруппу. Поскольку в наших реакциях мы использовали эквимолярные количества реагентов, то это позволяло на одном соединении сравнивать химическое поведение указанных групп при изменении условий эксперимента. Кроме того, вследствие близкого расположения амино- и олефиновой групп, мы рассчитывали на взаимодействие в ходе реакции этих групп, а также предполагали активное протекание вторичных процессов, таких, например, как образование циклических продуктов. Исследования проводили в условиях, исключающих попадание следов воды в зону реакции.

Общая картина химических превращений действительно оказалась весьма необычной и сильно менялась в зависимости от указанных выше условий проведения процесса. Во всех случаях реакция протекала многоступенчато и затрагивала обе экзоциклические функциональные группы: $-\text{NH}_2$ и $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Весьма гладко протекает озонирование *o*-изопрениланилина в обычных условиях при постепенном медленном пропускании рассчитанного количества озона в раствор органического субстрата в CCl_4 (CHCl_3 , фреон). Реакция останавливается на образовании продукта В (схема на рис. 4). Лишь затем в присутствии влаги воздуха образуется конечный ацетиланилин. Основным конечным продуктом (который, кстати, образуется только в присутствии небольших количеств воды) является *o*-ацетиланилин (схема на рис. 3).

Реакция выглядит очень простой и дает ожидаемый продукт, четко свидетельствующий о более высокой реакционной способности экзоциклической кратной связи

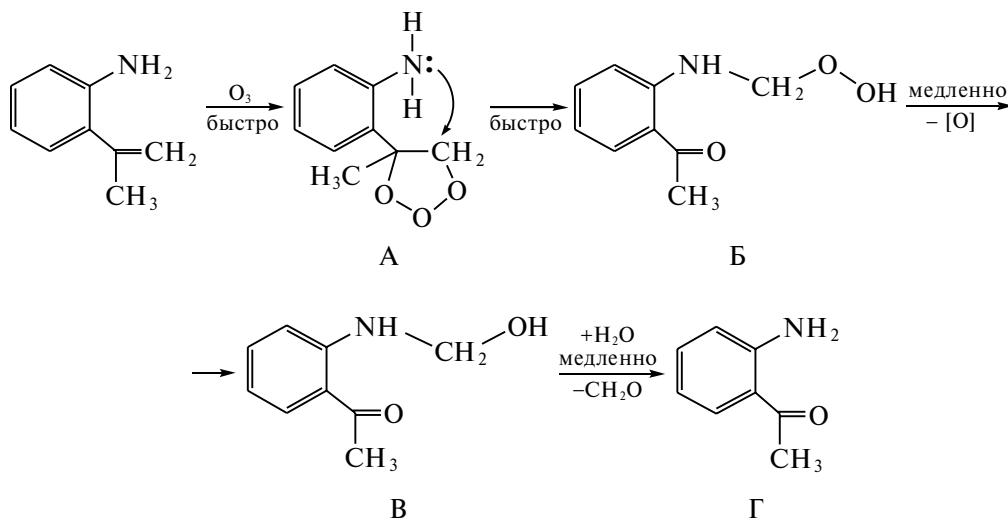


Рис. 4. Подробная схема реакции *o*-изопрениланилина с газообразным O_3 в обычных условиях

C=C по отношению к озону по сравнению с другими имеющимися в *o*-изопропениланилине группами. Однако ее ЯМР спектроскопический мониторинг показал, что реакция происходит, по крайней мере, многостадийно и прямым образом затрагивает соседнюю аминогруппу (схема на рис. 4).

Первые две стадии реакции протекают очень быстро, а затем процесс тормозится на стадии образования перекисного аминаль Б. В CCl₄ или CDCl₃ раствор этого аминалья Б умеренно стабилен при комнатной температуре и лишь постепенно в течение приблизительно двух дней переходит в обычный аминаль В. Одновременно, но медленнее, чем предыдущая стадия, протекает превращение полуаминалья в конечный *o*-ацетиланилин. Продукты Б, В и Г отчетливо видны в ЯМР-Н¹ спектре реакционного раствора, причем их сигналы практически нигде не перекрываются и не мешают друг другу. При ЯМР мониторинге хода реакции видно, что интенсивность одних сигналов падает, а других нарастает вплоть до образования конечного *o*-ацетиланилина, общий выход которого в этой реакции оценивается нами как ~75÷80 %. Последнее превращение резко ускоряется, если содержимое ЯМР ампулы контактирует с воздухом, очевидно, из-за катализитического действия влаги воздуха. Хроматомасс-спектрометрический анализ реакционной смеси хорошо подтверждает результаты ЯМР исследований, фиксирует высокий выход продукта Г и, кроме того, позволяет идентифицировать также некоторые продукты, содержащиеся в значительно меньших количествах. Основным среди них оказался циклический полукеталь Д (рис. 5). Другие продукты присутствуют в крайне малых количествах (не выше нескольких процентов).

Естественно, что промежуточные соединения А, Б и В в хроматомасс-спектрометрическом анализе не фиксируются. Из анализа строения второстепенных продуктов следует важный общий вывод, что в ходе озонирования *o*-изопропениланилина боковые функциональные группы эффективно взаимодействуют друг с другом, в том числе и с образованием циклических производных.

Далее методом хроматомасс-спектрометрии исследовали озонирование *o*-изопропениланилина в СК-CO₂. Этот процесс протекал существенно другим путем с образованием иных главных продуктов реакции. Вторая особенность состояла в том, что при использовании эквивалентного к *o*-изопропениланилину количества озона нам при неоднократном повторении экспериментов не удавалось ввести в реакцию более 50 % органического исходного вещества, т. е. половина исходного *o*-изопропениланилина раз за разом оказывалась неиспользованной. Суть этого эффекта оказалась в том, что в этом случае сам растворитель (СК-CO₂) становился реакционноспособным и включался в химический процесс как реагент. В частности, мы обнаружили, что уже простое пропускание сухого газообразного CO₂ в раствор *o*-изопропениланилина в CDCl₃ меняет ЯМР-Н¹ спектр последнего. Так, хотя общий вид спектра *o*-изопропениланилина остается практически таким же, химические сдвиги всех сигналов CH протонов смещаются приблизительно на 0,1 м. д., в основном в слабое магнитное поле, а сигнал протонов аминогруппы смещается примерно так же, но в сильное поле, а кроме того, сильно сужается. Следует отметить, что заметные изменения происходят и в величинах констант спин-спинового взаимодействия. Химические процессы, которые при этом протекают, как мы полагаем, соответствуют первой обратимой стадии присоединения—отщепления CO₂, представленной на схеме, представленной

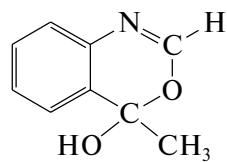


Рис. 5. Структурная формула продукта Д (см. текст)

на рис. 6. Спектр же ЯМР-Н¹ определяется быстрыми переходами между указанными на рис. 6 веществами.

Реакцию озона с *o*-изопропениланилином в СК-СО₂ методически проводили совершенно аналогично тому, как это было выполнено для дициклопентадиена с соотношением реагентов также 1:1. После завершения реакции газообразный СО₂ с продуктами реакции барботировался через CH₂Cl₂, внутренние стенки реактора омывались этим же растворителем, и затем объединенный раствор анализировался методом хроматомасс-спектрометрии. В растворе был обнаружен исходный *o*-изопрениланилин в количестве ~50 % от взятого в реакцию, а также шесть новых соединений, общее суммарное количество которых приблизительно соответствует количеству непрореагировавшего *o*-изопрениланилина. Неожиданным было то, что главным из этих продуктов оказывается *o*-ацетилизоцианат, количество которого превышает общее суммарное количество всех остальных продуктов. Общий выход *o*-ацетилизоцианата мы оцениваем приблизительно в 30 % от взятого в реакцию *o*-изопрениланилина.

Анализ продуктов реакции и всех особенностей ее протекания позволяет предложить следующую схему процесса (рис. 6).

Первоначально происходит взаимодействие СО₂ с *o*-изопрениланилином с образованием карбаминовой кислоты (I). Процесс, конечно, обратим, но в силу огромного избытка СО₂ в системе равновесие сильно сдвинуто вправо. Видимо, имеет место еще одно равновесие, связанное с взаимодействием исходного амина с образовавшейся карбаминовой кислотой с образованием соли (II). Либо карбаминовая кислота, либо эта последняя соль подвергается озонированию по C=C связи изопренильной группы. Далее, по нашему мнению, идет согласованное превращение: например, карбаминовая кислота разлагает озонид с образованием кетона, а озонид отрывается от карбаминовой кислоты молекулу воды, генерируя изоцианатную группу. Таким образом, именно карбаминовая кислота, как самостоятельный основной реагент получающаяся в СК-СО₂, меняет механизм реакции озона с *o*-изопрениланилином в СК-СО₂.

Укажем, однако, что и в механизме озонирования *o*-изопрениланилина в обычных условиях (рис. 4), так же, как и в СК-СО₂ (рис. 6), обнаруживаются

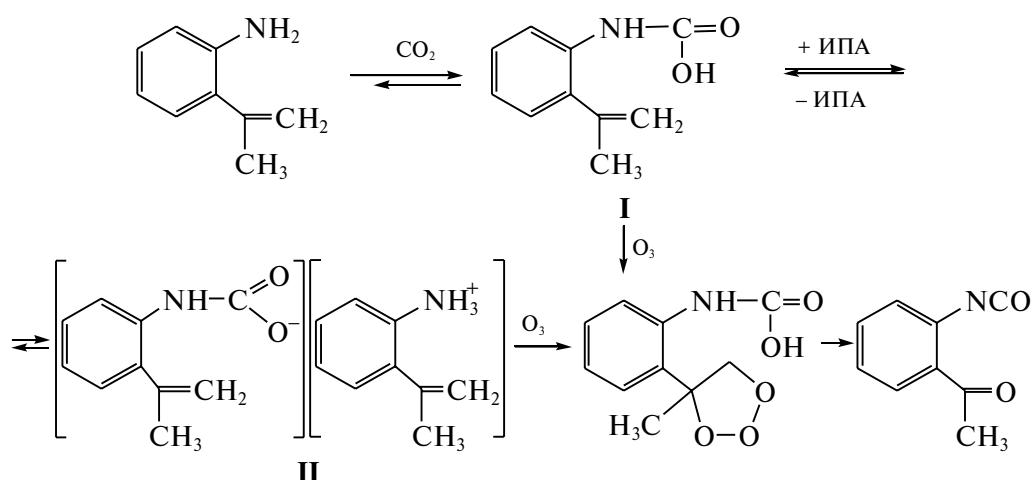


Рис. 6. Взаимодействие озона с *o*-изопрениланилином в СК-СО₂

родственные интермедиаты со структурными фрагментами Ph-N-C-O- (см. А, Б и В на рис. 4). Разница оказывается в путях возникновения и их относительной стабильности в присутствии СК-СО₂ или полном отсутствии свободного СО₂ и, в результате, в механизмах их превращения на стадии выделения конечных продуктов, что опять же оказывается связанным с наличием или отсутствием свободного СО₂. На этом фоне неудивительно, что наши попытки осуществить реакцию озона с *o*-изопропениланилином в СК-Хе привели, в качестве основного результата, к продуктам, образующимся по обеим схемам. При этом получилась наиболее разнообразная смесь продуктов, и, таким образом, этот вариант реакции выглядит наименее предпочтительным.

В целом же можно утверждать, что такая сложная реакция как взаимодействие органических веществ с озоном оказывается весьма чувствительной к условиям ее осуществления, в частности, при переходе к СК растворителям. Более того, при использовании дозированных количеств озона может доминировать один канал превращения, что делает перспективным дальнейшие исследования по повышению препаративности этих реакций.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе нами впервые осуществлена реакция окисления органических соединений (дициклопентадиен и *o*-изопропениланилин) озоном в сверхкритическом диоксиде углерода:

- разработана методика эксперимента, включающая дозирование вводимого в реакцию озона;
- выявлены основные направления превращения каждого из субстратов и определены важнейшие образующиеся продукты;
- выявлена специфика протекания реакции *o*-изопропениланилина с озоном в СК-СО₂; в частности, показано, что в этом случае сам СК-СО₂ включается в химический процесс как дополнительный самостоятельный реагент.

Таким образом, СК-СО₂ играет роль одновременно эффективного растворителя для озона и органического соединения, эффективного кинетического стабилизатора озона и, наконец, реагента. Это открывает путь к превращению контролируемых реакций озона в препаративные.

В заключение отметим, что использование СК-СО₂ как среды для проведения реакций озона с органическими соединениями позволяет для этих реакций реализовать концепцию проточного СКФ реактора [15], в котором смеси «O₃—СК-СО₂» и «органический субстрат—СК-СО₂» подаются в реактор независимо; на выходе отбираются продукты реакции, а растворитель (СО₂) подвергается рециркуляции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05-03-32471.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
2. Одноков В.Н. Материалы конференции «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». М.: Изд-во «Книжный дом Университет», 2005. С. 157.
3. Li Pan, Wang J., Zhao K. J. Org. Chem. 1998. Vol. 63. P. 3151.
4. Gabara I., Zvilichovsky G., Seri N. J. Org. Chem. 2004. Vol. 69. P. 4135.
5. Ushigoe Y., Torao Y., Masuyama A. J. Org. Chem. 1997. Vol. 62. P. 4949.
6. Dussault P., Raible J. Organic Letters. 2000. Vol. 2. No. 21. P. 3377.

7. *Van Ornum S., Champeau R.M., Pariza R.* Chem. Rev. 2006. Vol. 106. P. 2990.
 8. *Taber D.F., Nakajima K.* J. Org. Chem. 2006. Vol. 66. P. 2515.
 9. *Odinokov V.N., Akhmetova V.R., Bazunova M.V., Savchenko R.G., Paramonov E.A., Khalilov L.M.* Russian Journal of Organic Chemistry. 2003. Vol. 37. No. 3. P. 321.
 10. *Spencer R.P., Bae Yu H.K., Cavalaro C.L., Schwartz J.* J. Org. Chem. 1997. Vol. 62. P. 4507.
 11. *Pearlmar B.A., Padills A.G., Hach J.T., Havens J.L., Pillai M.D.* Organic Letters. 2006. Vol. 8. No. 10. P. 2111.
 12. Галстян Г.А., Тюпalo Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. Луганск: Изд-во ВНУ, 2003.
 13. Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. Соросовский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 36.
 14. Поляков М., Баграташвили В.Н. Российский химический журнал. 1999. Т. XLIII. № 2. С. 93.
 15. Darr J.A., Poliakoff M. Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 495.
 16. DeSimone J.M. Science. 2002. Vol. 297. P. 799.
 17. Poliakoff M., Fitzpatrick J.M., Farren T.R., Anastas P.T. Science. 2002. Vol. 297. P. 807.
 18. McHugh M.A., Krukonis V. Supercritical Fluid Extraction. 2nd edition. Butterworth-Heinemann, 1997.
 19. Timofeev V.V., Lemenovskii D.A., Zhitnev Yu.N., Lunin V.V., Avdeev M.V., Popov V.K., Bagratashvili V.N. Russian Journal of Physical Chemistry. 2003. Vol. 77. No. 8. P.1293.
 20. Bagratashvili V.N., Lemenovskii D.A., Lunin V.V., Popov V.K. et al. J. Phys. Chem. 2007 (в печати).
 21. Atkinson R., Carter W.P.L. Chem. Rev. 1984. Vol. 84. No. 5. P. 437.
 22. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1977. С. 20.
 23. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
 24. Ниазашвили Г.А., Разумовский С.Д., Туторский И.А. Высокомолек. соед. 1971. Т. 13Б. С. 211.
 25. Разумовский С.Д., Никифоров Г.А., Глобенко Г.М., Кефели А.А., Гурвич Я.А., Карелин Н.А., Заиков Г.Е. Теория и практика жидкокристаллического окисления: Сборник. М.: Наука, 1973.
 26. Разумовский С.Д., Туторский И.А., Ниазашвили Г.А., Заиков Г.Е. Высокомолек. соед. 1971. Т. 13А. С. 195.
 27. Побединский Д.Г., Разумовский С.Д. Изв. АН ССР. Сер. «Химия». 1970. С. 609.
 28. Rishbieter E., Jordan U., Schumpe A. Ozone: Science and Engineering. 2006. Vol. 28. No. 5. P. 329.
-

REACTIONS OF OZONE WITH ORGANIC SUBSTRATES IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

**¹D.A. Lemenovskii, ¹S.A. Yurin, ¹V.V. Timofeev, ²V.K. Popov,
²V.N. Bagratashvili, ³Yu.E. Gorbaty, ¹G.P. Brusova, ¹V.V. Lunin**

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University, Russia

²Institute of Laser and Information Technologies RAS, Troitsk, Moscow Region, Russia

³ Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

The new original procedure for preparative reactions of ozone with organic substrates in supercritical (SC) fluids as solvents is proposed. Reactions of ozone with *o*-isopropenylaniline and dicyclopentadiene as model substrates are investigated, and their products are identified using GC-MS, IR- and NMR-spectroscopies. It is demonstrated that in the case of reaction of ozone with *o*-isopropenylaniline SC-CO₂ not only plays the role of efficient solvent for both ozone and organic substrate, but also stabilizes ozone (prevents its decomposition) and participates in the process as a co-reactant.

Key words: ozone, ozonation of organic substances, supercritical carbon dioxide (SC-CO₂), dicyclopentadiene.