

*П.Ю. Андреев***РЕАКЦІЯ ТІОНАФТЕНУ ТА ДИБЕНЗОТІОФЕНУ З ОЗОНОМ У РОЗЧИНІ  
ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ****Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля,  
м. Рубіжне**

Досліджено реакцію озонування тіонафтену та дибензотіофену в розчині оцтової кислоти. У якості продуктів виявлено пероксидні сполуки, які, вірогідно, мають лінійну будову, та 2,2'-дикарбоксидифенілсульфід. Запропоновано механізм взаємодії озону з наведеними гетаренами. Досліджено кінетику озонолітичних реакцій бензпохідних тіофену, знайдені ефективні константи швидкості, експериментальні стехіометричні коефіцієнти з озону.

**Вступ**

Для тіонафтену (I) та дибензотіофену (II) характерні звичні реакції електрофільного заміщення, які властиві ароматичним сполукам [1]. У тіонафтені (I) заміщення відбувається у положенні 3 гетерокільця на відміну від тіофену, для якого найбільш активне положення 2. При електрофільному заміщенні в дибензотіофені (II), головним чином, утворюються 2-похідні, а якщо виходити з 2-заміщених похідних (II), то другий замісник входить у положення 8 [1–3]. У роботах [1–4] розглянуто реакції електрофільного заміщення та окиснення сполук (I) та (II), однак спостерігається недолік робіт з дослідження реакції цих сполук з таким електрофільним окиснювачем, як озон. Нами вивчена реакція тіонафтену та дибензотіофену з озоном у розчині льодяної оцтової кислоти.

**Експериментальна частина**

Окиснення гетаренів (I) та (II) виконували в термостатованому реакторі, що являє собою скляну чотиригорлу колбу об'ємом 0,1 дм<sup>3</sup>, забезпечену швидкохідною турбінною мішалкою, барботером і зворотним холодильником. У реактор завантажували 0,05 дм<sup>3</sup> льодяної оцтової кислоти, розрахункову кількість гетарену і подавали озоноповітряну суміш зі швидкістю  $3,3 \cdot 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>/с. Кількість вихідних гетаренів в розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі ЛХМ – 80 з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці завдовжки 2 м, заповненій носієм – Chromaton N-AW з нанесеною на нього нерухомою фазою ПНФС-6. Пероксиди визначали йодометричним методом, описаним у [5]. Концентрацію карбонових кислот визначали лужним титруванням

0,05 N розчином гідроксиду натрію після випаровування розчинника. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі UR-20 в таблетках КВг.

Для визначення концентрації озону в газовій фазі застосовували спектрофотометричний метод, заснований на вимірюванні оптичної густини газового потоку УФ-області (254–290 нм). Для вивчення кінетики витрачання озону був використаний спектрофотометр «Spektromom-202», у вимірювальну камеру якого помістили проточну кювету з кварцовими вікнами. Матеріал кювети – тефлон. Вимірювання виконували в проточній кюветі. Чутливість приладу з озону становила  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> озону.

**Результати дослідження та їх обговорення**

Озonoліз тіонафтену розглянуто в роботах [6,7]. Показано, що при озонуванні (I) та його похідних в хлороформі перебігає реакція з розривом С–С зв'язку гетероциклу та поглинається 1,0–1,8 моль озону на моль (I). Реакцію озону з (II) у літературі не описано.

Раніше, при дослідженні реакції тіофену [8] та його метилпохідних [9] з озоном у оцтовій кислоті в якості первинних продуктів нами було виявлено гідрпероксидпероксид лінійної будови. Експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону  $n_{\text{екс}}=1,74$  молів на моль гетарену. Ефективна константа швидкості реакції озонолізу  $k_{\text{еф}}=34,8$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Нами показано, що при окисненні (I) озоном у розчині оцтової кислоти при 290 К на першій стадії перебігає швидка електрофільна атака озону за подвійним зв'язком (2–3) гетерокільця з поглинанням 1 моля озону на моль субстрату та утворенням озоніду (V), який надалі трансформується з деструкцією гетероциклу за

схемою 1.

Озон в реакції з (I) проявляє себе типовим електрофілом і реагує з ним за подвійним зв'язком (2–3) гетероцикла з утворенням продуктів руйнування ароматичної системи, що відповідає даним робіт [6,7], в яких показано, що озон, як специфічний агент подвійного зв'язку, атакує зв'язок ароматичної системи, який має найменшу енергію локалізації.

Виходячи з вищевикладеного, можна припустити, що взаємодія озону з (I) може бути надано у вигляді схеми 1, згідно з якою реакція перебігає, відповідно, за класичним механізмом, що включає стадію утворення  $\pi$ -комплексу (III), далі відбувається первинна атака озону за незаміщеним атомом карбону переважно у  $\beta$ -положенні з утворенням  $\sigma$ -комплексу (IV), який переходить у озонід (V). Одержаний озонід (V) з розкриттям гетероциклу трансформується у тіосаліциловий альдегід (VI).

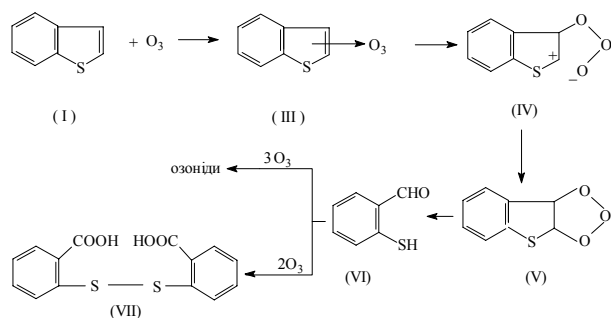


Схема 1

Утворений (VI) є проміжною сполукою, яка далі трансформується за двома напрямками. Перший напрям характеризується атакою озону на  $\pi$ -електронну систему сполуки (VI). Поглинається ще близько 3 моль озону на моль субстрату з утворенням триозоніду і подальшим руйнуванням ароматичного циклу і утворенням пероксидних сполук, які, вірогідно, є тримерами лінійної будови з однією кінцевою гідропероксидною групою. Досліджувані пероксиди реагують з йодистим калієм у дві стадії: протягом першої, швидкої (тривалість 1 год), виділяється молекулярний йод у кількості, еквівалентній одній кінцевій гідропероксидній групі, а протягом другої, повільної (протягом 24 год) – і ще двох (таблиця). Відповідно з літературними да-

ними [10] легше вступають в реакцію з йодистим калієм гідропероксидні групи, значно важче відновлюються пероксидні групи, які за своєю природою відповідні діалкілпероксидам.

Відповідно до другого напрямку (схема 1) тіосаліциловий альдегід (VI) приєднує приблизно 2 моль озону і перебігає реакція окиснювальної конденсації з утворенням 2,2'-дикарбосидифенілсульфіду (VII), вихід якого у продуктах окисації складає 26,7%. Можливість наведеної конденсації показана у роботі [11]. Для підтвердження будови були зняті ІЧ-спектри одержаної сполуки (VII). У отриманих ІЧ-спектрах, наведених на рис. 1, спостерігаються смуги поглинання в області  $740\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням зв'язків C–S,  $1470\text{ cm}^{-1}$  і  $1590\text{ cm}^{-1}$  – коливання C–C зв'язків бензольного кільця,  $1720\text{ cm}^{-1}$  – коливання групи C=O у карбоксильній групі. Помірно слабкі смуги поглинання в області  $2560\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають коливанням сульфідних груп S–S і  $3020\text{ cm}^{-1}$  – коливання зв'язків C–H у ароматичному кільці.

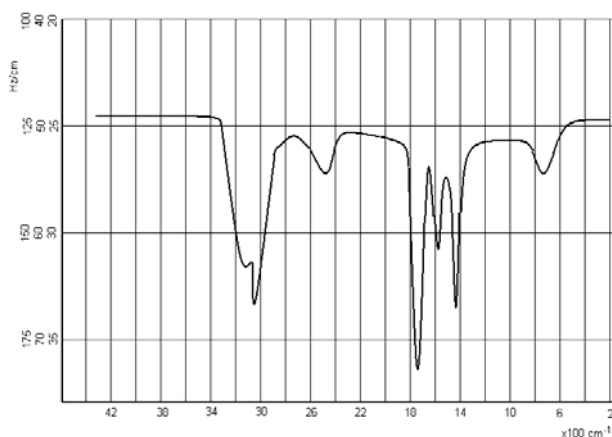


Рис. 1. ІЧ-спектр поглинання 2,2'-дикарбосидифенілсульфіду, одержаного при окисненні тіонафтену та дибензотіофену озоном

Сумарний експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону  $n_{\text{екс}} = 3,56$  моль на моль гетарену (I) (таблиця).

При озонуванні дибензотіофену (II) у розчині оцтової кислоти при 290 К на першій стадії перебігає електрофільна атака озону за подвійними зв'язками одного з карбоциклів з поглинанням 2 моль озону на моль субстрату та утворен-

**Стехіометричні характеристики взаємодії озону з тіофеном та його бензологами (I) та (II) у льодяній оцтовій кислоті при 290 К.  $[AgH]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $[O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>**

Гетарен	$n_{\text{екс}}$ , $\frac{\text{моль } O_3}{\text{моль } AgH}$	Концентрація пероксидів, моль/дм <sup>3</sup> · 10 <sup>-2</sup>		$k_{\text{эф}}$ , дм <sup>3</sup> /моль · с
		після 1 год витримування	після 24 год витримування	
Тіофен	1,74	0,95	1,64	34,8
(I)	3,62	1,02	1,80	8,5
(II)	5,64	1,94	1,79	0,26

ням діозоніду (VIII), який надалі трансформується за двома напрямками відповідно до схеми 2.

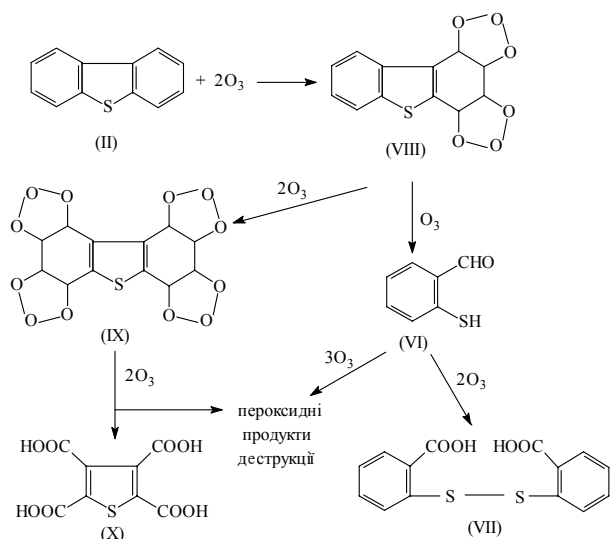


Схема 2

За схемою 2 по першому напрямку можливо руйнування карбоциклу (VIII), приєднання і ще одного молю озону з розкриттям гетероциклу та утворенням тіосаліцилового альдегіду (VI), який, як і при озонолізі (I), є проміжним продуктом. За іншим напрямком діозонід (VIII) приєднує і ще 2 молю озону та трансформується у тетраозонід (IX), який також є нестійким при подальшому вичерпному озонуванні руйнується з утворенням пероксидних продуктів озонолітичної деструкції, будова яких нами на даному етапі не досліджено. У продуктах озонування знайдено близько 15% 2,3,4,5-тіофентетракарбонової кислоти (X), яка може утворюватися при деструкції тетраозоніду (IX). Тетракарбонову кислоту (X) визначали лужним титруванням 0,05 N розчином гідроксиду натрію, після виділення (мольне співвідношення (X):NaOH=1:4). В отриманих ІЧ-спектрах (X) спостерігаються смуги поглинання, характерні для тіофену: в області 720 см<sup>-1</sup>, які відповідають валентним коливанням зв'язків С-S, 1470 і 1590 см<sup>-1</sup> – коливання С-C зв'язків ароматичного кільця; 1720 см<sup>-1</sup> – коливання групи С=О у карбоксильній групі.

Утворений (VI) приєднує і ще близько 3 молю озону з утворенням пероксидних продуктів деструкції. У продуктах озонолізу (II) також ідентифіковано близько 14% 2,2'-дикарбосидифенілсульфіду (VII), існування якого запропоновано у схемі 1 при окиснювальній конденсації проміжного тіосаліцилового альдегіду (VI) та підтверджено даними ІЧ-спектрів (рис. 1).

Сумарний експериментально знайдений стехіометричний коефіцієнт озону  $n_{\text{екс}} =$

$=5,64$  молів на моль гетарену (II) (таблиця).

Для отримання додаткової інформації про механізм досліджуваних реакцій були вивчені кінетичні особливості реакцій (I) та (II) з озonom в середовищі льодяної оцтової кислоти при 290 К. Кінетику реакції вивчали, вимірюючи початкові швидкості витрачання озону на виході з реактора в газовій фазі [12]. Поточну концентрацію озону в рідкій фазі у реакції з (I) та (II) визначали на спектрофотометрі «Спектротом-202» за допомогою безградієнтного по газовій фазі реактора типу «каталітична качка».

Визначено, що кінетика витрачання озону у реакціях з гетаренами (I) та (II) підпорядковується бімолекулярного закону (рис. 2) і має перший порядок по кожному з вихідних реагентів:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{\text{еф}} \cdot [\text{Het}]_0 \cdot [O_3]_0$$

де  $k_{\text{еф}}$  – ефективна константа швидкості реакції озону з (I) та (II), що враховує всі види взаємодії реагентів, дм<sup>3</sup>/моль·с.

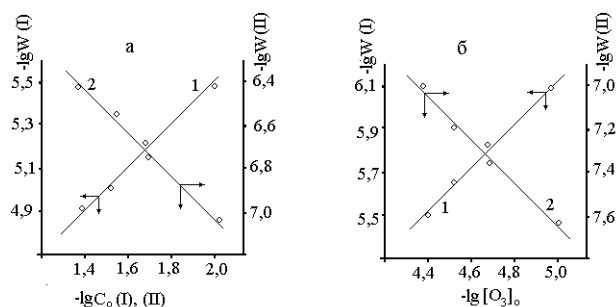


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення (W) від початкової концентрації гетаренів (I) та (II) (а) та O<sub>3</sub> (б) у логарифмічних координатах при 290 К: 1 – (I), 2 – (II).

$$V_{O_2} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}, [O_3]_0 = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ (а)}$$

$$[ArH]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ (б)}$$

Встановлено, що озон витрачається за неланцюговим механізмом. Припинення подачі озону до реакційної маси повністю зупиняє окиснення.

Як видно з даних таблиці, введення в молекулу тіофену конденсованого з ним бензольного ядра призводить до зниження реакційної здатності у реакції з озonom та зменшення швидкості реакції у (I) в 4 рази. Аелювання двох бензольних ядер у молекулу тіофену зменшує швидкість взаємодії озону з (II) на 2 порядки у порівнянні з моноциклічним гетареном. Ефективна константа швидкості ( $k_{\text{еф}}$ ) знижується в ряду тіофен > (I) > (II) відповідно до даних таблиці.

#### Висновки

1. Озон в реакції з тіонафтенном реагує за подвійним зв'язком (2–3) гетерокільця з утво-

ренням  $\pi$ -,  $\sigma$ -комплексу, який переходить у озонід, який з розкриттям гетероциклу трансформується у проміжний тіосаліциловий альдегід, що далі трансформується за двома напрямками. Перший напрям – деструктивне окиснення тіосаліцилового альдегіду у пероксидні сполуки. Відповідно до другого напрямку перебігає реакція окиснювальної конденсації з утворенням 2,2'-дикарбосидифенілсульфіду, вихід якого складає 26,7%.

2. У продуктах озонолізу дибензотіофену ідентифіковано близько 14% 2,2'-дикарбосидифенілсульфіду, 15% тіофентетракарбонної кислоти та 70% пероксидних продуктів деструкції гетарену.

3. Кінетика витрачання озону у реакціях з гетаренами (I) та (II) підпорядковується бімолекулярного закону і має перший порядок з кожного з вихідних реагентів. Введення в молекулу тіофену конденсованого з ним бензольного ядра призводить до зниження швидкості реакції для (I) у 4 рази, а швидкість взаємодії озону з (II) на 2 порядки. Ефективна константа швидкості знижується в ряду тіофен > (I) > (II).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Эльдерфилд Р.* Гетероциклические соединения. – Т.2: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной литературы. – 1954. – 438 с.
2. *Джоуль Дж., Смит Г.* Основы химии гетероцикли-

ческих соединений. – М.: Мир. – 1975. – 398 с.

3. *Лакет 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. *Цепное разложение озона в системе  $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_3-\text{O}_2$*  / В.Д. Комиссаров, И.Н. Комиссарова, Г.Н. Фарахова, Е.Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1979. – № 6. – С.1205-1212.

6. *Bailey P.S.* The reaction of ozone with organic compounds // Chem. Revs. – 1958. – Vol.58. – № 4. – P.925-1010.

7. *Bailey P.S.* Ozonation in organic chemistry. – Vol. 2, Nonolefinic Compounds // N-Y, L. Academic Press. – 1982. – 497 p.

8. *Andreev P.Yu.* Reaction of Ozone with Five-Membered Heteroarenes in a Liquid Phase // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol.85. – № 9. – P.1395-1398.

9. *Андреев П.Ю.* Реакція метилпохідних п'ятичленних гетаренів з озоном в розчині оцтової кислоти // Укр. хім. журн. – 2012. – Т.78. – № 8. – С.112-115.

10. *Эмануэль Н.М.* Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. – М.: Химия. – 1969. – 495 с.

11. *Окислительное сочетание 2-меркаптобензтиазола озоном* / В.П. Ципенюк, И.И. Билькис, В.А. Якоби, С.М. Шейн // Изв. СО АН СССР. Сер. Химия. – 1975. – № 6. – С.60-65.

12. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.

Надійшла до редакції 30.10.2013