

# Study on Interaction between Ozone and Carrier to Form Ozonic Compound

Xin-min Min, Chuang Zhu

Chemical Department, School of Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Email: mxm@whut.edu.cn

**Abstract:** It has some encouraging results to use ozone in medicaments, treatments and so on. It is the key matter in use of ozone commonly or conveniently that the carrier material and preparation response conditions are studied to make the bond strength between ozone and carrier to be felicitous and with the proper velocity to release ozone from the ozonic compound. In this paper, the design of carrier material, the interaction between ozone and carrier, and the stability of the ozonic compound is studied with the first principle method. It is proposed that the velocity to release ozone from the ozonic compound are controlled felicitously.

**Keywords:** ozone compound; carrier material; bond strength; release velocity; design

## 臭氧化合物及臭氧与载体相互作用研究

闵新民, 朱 闯

武汉理工大学理学院化学系, 武汉, 中国, 430070

Email: mxm@whut.edu.cn

**摘 要:** 臭氧在医药和治疗等方面的研究取得了令人鼓舞的成果。研究合适的臭氧载体材料和制备反应条件, 使得臭氧和载体之间的结合强度适当而固载臭氧, 控制臭氧化合物中臭氧的释放速度, 是方便而广泛地使用臭氧抗菌剂等的关键。本文用第一原理计算方法, 研究了臭氧载体材料的设计, 臭氧和载体之间的互作用, 臭氧化合物的稳定性等。提出了适当控制臭氧化合物的臭氧释放速度的途径。

**关键词:** 臭氧化合物; 载体材料; 结合强度; 释放速度; 设计

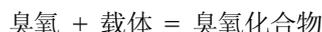
### 1 引言

臭氧于 1840 年被发现。长期以来, 臭氧已被我们了解和利用。臭氧有很强的氧化性(仅弱于氟和  $S_2O_8^{2-}$ ), 广泛应用于消毒、灭菌、除臭、脱色、化学氧化等方面。当氧化反应发生时, 臭氧的产物一般是氧气和水, 因此, 对生态环境友好。在另一重要方面, 近来一些科学家一直在把臭氧作为药剂和治疗剂来研究。尽管有一些争论, 臭氧在治疗方面的研究确实取得了一些令人鼓舞的成果<sup>[1-3]</sup>。现在, 当一个人生病, 譬如炎症, 他往往是服用或注射抗生素或抗菌素。这样做存在着潜在的危險, 因为如果他这样反复一次又一次, 可能会导致某些严重的后果。例如当他今后得某种重病时, 抗生素可能就对他无效了, 即在他的身体中产生了耐药性。臭氧是一种强的氧化剂。当臭氧被使用来治疗时, 有着与抗生素或抗菌素完全不同的机制。由于臭氧的一些特殊优点, 在

研究一些疾病的治疗中, 看到了臭氧的独特的优良疗效, 例如对于慢性溃疡<sup>[4]</sup>, 动脉硬化症<sup>[5]</sup>, 腰部盘突出<sup>[6]</sup>, 艾滋病<sup>[7]</sup>, 阴道炎等等<sup>[1-3]</sup>。

与较常见的药物比较, 臭氧有它独特的优点。臭氧一般为气态, 不稳定, 且氧化性强, 所以臭氧一般储存困难。现在一般都是现用现制, 在使用臭氧的场合配备臭氧发生器, 臭氧的产生一般是电弧法。如果臭氧是作为普通药品在医院, 家庭, 野外, 旅途等场所使用, 因生产和储存问题而产生困难。因此, 要经常而方便地使用臭氧, 臭氧的“固载”是关键问题。本文的研究正是为了解决这个问题, 即研讨用来固载臭氧的材料。首先, 需要载体与臭氧来结合, 形成“臭氧化合物”。臭氧化合物的稳定性, 或臭氧和载体之间的结合强度必须适当。因为如果结合强度太小, 臭氧化合物不稳定而难以存放。但是, 如果结合强度太大, 臭氧化合物太稳定,

当我们需要使用臭氧时,臭氧又难以释放出来。换句话说,下列反应



应该是正反两个方向都可以进行,而且两个方向的速率常数没有太大的差别。其次,需要合适的溶剂来溶解臭氧化合物,且溶液中臭氧浓度足够大而可以使用(一般状况下水中臭氧的溶解量只有 3-7mg/L 而难以有治疗效果)。同时,产品应该在保存,运输及使用过程中都十分方便。本文用第一原理离散变分密度泛函方法<sup>[8]</sup>,研究臭氧载体材料的设计,臭氧和载体之间的相互作用,臭氧化合物的稳定性等,提出了适当控制臭氧化合物的臭氧释放速度的途径。

## 2 计算方法

离散变分密度泛函方法由美国西北大学的 Ellis 教授提出而后发展起来的<sup>[8]</sup>。它的基本出发点是 Kohn-Sham 方程。然后在位形空间选择一组分离的取样点,以相应的单粒子方程的近似解确定误差函数。利用密度泛函理论,通过对误差函数中的适当参数求变分,使得误差函数对所有的取样点有极小值,从而得到久期方程,利用多维数值积分方法,经自洽过程求解分子轨道能级、波函数等。本方法在计算研究大分子,材料等方面有广泛的应用。

## 3 结果与讨论

研究报道表明,臭氧容易与具有双链的烯烃衍生物发氧化生氧化加成反应,在反应过程中生成臭氧化物。具体分为以下 Criegee 三步反应<sup>[9]</sup>:

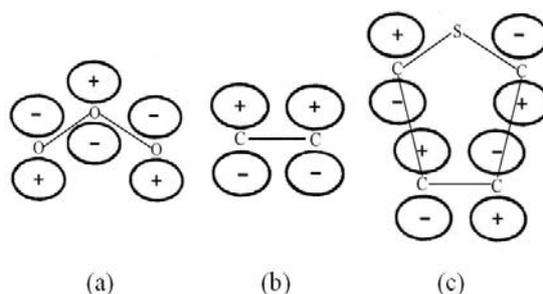
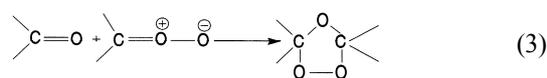
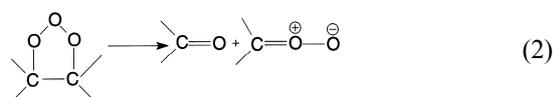
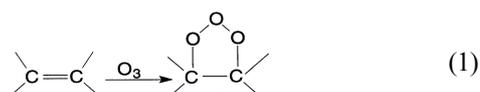


Figure 1 Schematic figure of orbitals: (a) LUMO of ozone; (b) HOMO of ethylene; (c) HOMO of thiophene  
图 1 轨道示意图: (a)臭氧的 LUMO; (b)乙烯的 HOMO; (c)噻吩的 HOMO

最后产物一般是醛、酮或羧酸。本文用第一原理分子轨道方法计算了臭氧,乙烯,噻吩以及臭氧化物 [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 和 [C<sub>4</sub>SH<sub>4</sub>]<sub>3</sub>O<sub>3</sub>。臭氧和噻吩具有 C<sub>2v</sub> 点群对称性,乙烯是 D<sub>2h</sub>, [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 和 [C<sub>4</sub>SH<sub>4</sub>]<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 是 C<sub>1</sub>。各计算模型最低空轨道(LUMO)和最高占据轨道(HOMO)的电子布居和能级列于表 1。臭氧的 LUMO 是 2b<sub>2</sub>, 其示意图如图 1(a), π 轨道垂直于分子平面, (b)和(c)类似。乙烯的 HOMO 是 1b<sub>1u</sub>, 如图 1(b), 该轨道的电子布居来自碳(表 1)。若臭氧 2b<sub>2</sub> 的下部靠近乙烯 1b<sub>1u</sub> 的上部, 臭氧两端的氧下部的位相和乙烯上部碳的位相同为正, 对称性是匹配的, 可以形成成键重叠, 即形成臭氧化合物, 发

Table 1 Populations and energy levels of LUMO and HOMO  
表 1 LUMO 和 HOMO 的电子布居和能级

| 模型  | 轨道   | 能级(eV)           | 电子      | 电子布居(%) |       |       |       |       |      |
|---|------|------------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|------|
|   |      |                  |         | O(中)    | O(边)  | C     | S     | H     |      |
| O <sub>3</sub>  | HOMO | 4a <sub>1</sub>  | -6.5990 | 2       | 34.75 | 65.25 |       |       |      |
|   | LUMO | 2b <sub>2</sub>  | -4.5233 | 0       | 35.05 | 64.95 |       |       |      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                                 | HOMO | 1b <sub>1u</sub> | -6.6702 | 2       |       |       | 100   |       | 0    |
|   | LUMO | 1b <sub>2g</sub> | -0.7108 | 0       |       |       | 100   |       | 0    |
| C <sub>4</sub> SH <sub>4</sub>                                | HOMO | 1a <sub>2</sub>  | -5.4500 | 2       |       |       | 100   |       |      |
|   | LUMO | 3b <sub>2</sub>  | -0.5764 | 0       |       |       | 74.36 | 25.64 |      |
| [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> O <sub>3</sub>  | HOMO | 15a              | -5.3662 | 2       | 25.30 | 31.19 | 43.46 |       | 0.05 |
|   | LUMO | 16a              | -3.1010 | 0       | 25.22 | 50.76 | 19.37 |       | 4.65 |
| [C <sub>4</sub> SH <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> O <sub>3</sub> | HOMO | 21a              | -5.3360 | 2       | 14.50 | 43.24 | 40.81 | 1.43  | 0.02 |
|   | LUMO | 22a              | -4.7914 | 0       | 0.15  | 41.56 | 28.89 | 29.18 | 0.22 |

烯]<sup>δ+</sup>[臭氧]<sup>δ-</sup>或{[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>δ+</sup>[O<sub>3</sub>]<sup>δ-</sup>}，即一些电子由烯烃转移到臭氧，因为氧的电负性比碳大。另一方面，如果重叠程度加大，臭氧分子中间的氧原子也参与重叠，如表1所示，{[乙炔]<sup>δ+</sup>[臭氧]<sup>δ-</sup>}的HOMO的电子布居主要由碳及两端和中间的氧贡献。由于臭氧分子中间的氧原子位相和其它原子相反，将形成反键重叠，而且从烯烃转移走的是成键电子，结果是体系的能量升高，随之，体系将变得不稳定而导致第2和3步Criegee反应的发生。对于一般直链烯烃，通常是这样的三步反应。

如果上述能够停止在第1步，即形成了符合要求臭氧化合物。以噻吩为例，用同样方法进行了计算。噻吩的HOMO是1a<sub>2</sub>，见图1(c)，它的电子布居也主要由碳贡献。噻吩的HOMO能级比乙烯更接近臭氧的LUMO能级(表1)，从能量相近的方面来看噻吩的HOMO和臭氧的LUMO较容易发生相互作用。臭氧两端的氧下部的位相和噻吩1a<sub>2</sub>轨道左边的两个碳原子上部(或右边的两个碳原子下部)的位相同，对称性也是匹配的，也都可以形成成键重叠，即形成了臭氧化合物，发生了第一步Criegee反应。臭氧化合物也可以表示为{[噻吩]<sup>ζ+</sup>[臭氧]<sup>ζ-</sup>}或{[C<sub>4</sub>SH<sub>4</sub>]<sup>ζ+</sup>[O<sub>3</sub>]<sup>ζ-</sup>}，即一些电子由噻吩转移到臭氧，因为氧的电负性比碳和硫都大。另一方面，与{[乙炔]<sup>δ+</sup>[臭氧]<sup>δ-</sup>}类似，如果{[噻吩]<sup>ζ+</sup>[臭氧]<sup>ζ-</sup>}中重叠程度加大，臭氧分子中间的氧原子位相和附近的成键碳原子也相反，也会形成反键重叠。但是，{[噻吩]<sup>ζ+</sup>[臭氧]<sup>ζ-</sup>}HOMO电子布居中形成反键重叠的中间的氧贡献比{[乙炔]<sup>δ+</sup>[臭氧]<sup>δ-</sup>}中小(表1)。再者，与{[乙炔]<sup>δ+</sup>[臭氧]<sup>δ-</sup>}不同，{[噻吩]<sup>ζ+</sup>[臭氧]<sup>ζ-</sup>}中从噻吩转移走的不是绝对的成键电子，因为噻吩左边和右边的碳原子是反位相，对左右而言从噻吩转移走的是反成键电子，结果是体系的能量变化没有{[乙炔]<sup>δ+</sup>[臭氧]<sup>δ-</sup>}明显。定义能量变化为：

$$\Delta E_1 = E([\text{ethylene}]^{\delta+}[\text{ozone}]^{\delta-}) - E(\text{ozone}) - E(\text{ethylene})$$

$$\Delta E_2 = E([\text{thiophene}]^{\zeta+}[\text{ozone}]^{\zeta-}) - E(\text{ozone}) - E(\text{thiophene})$$

计算结果表明 $\Delta E_1$ 和 $\Delta E_2$ 都为负值，但是 $\Delta E_1$ 的绝对值大于 $\Delta E_2$ 。电荷转移值 $\delta$ 为0.0518， $\zeta$ 为0.0598，二者差异不大，即{[乙炔]<sup>δ+</sup>[臭氧]<sup>δ-</sup>}和{[噻吩]<sup>ζ+</sup>[臭氧]<sup>ζ-</sup>}中臭氧反键相互作用的增强程度差异不大；但是，{[乙炔]<sup>δ+</sup>[臭氧]<sup>δ-</sup>}中乙烯碳-碳成键的削弱程度要比{[噻吩]<sup>ζ+</sup>[臭氧]<sup>ζ-</sup>}中的噻吩大。同时，噻吩属于芳香烃，其稳定性也明显地比烯烃大。噻吩型臭氧化合物体系的稳定明显大于烯烃型臭氧化合物，第2和3步Criegee反应不易发生。从以上分析可见，一个噻吩分子还可能同时与两个臭氧分子形成臭氧化合物，这也与简单的烯烃

型臭氧化合物不一样，即噻吩型臭氧化合物可以利用载体分子(噻吩类同系物或衍生物)中某些集团的位阻效应、电斥效应及相应的溶剂效应，阻止臭氧和C=C的强烈重叠而使得第2和3步Criegee反应不易发生；在形成油剂后，使用时又容易发生第一步Criegee反应的逆反应而释放臭氧。

## 4 结论

臭氧和乙烯可以发生第一步Criegee反应，即形成臭氧化合物。由于臭氧分子中间的氧原子之间形成反键重叠，而且从烯烃转移走的是成键电子，结果是体系的能量升高，随之，体系将变得不稳定而导致发生第2和3步Criegee反应。噻吩的HOMO能级比乙烯更接近臭氧的LUMO能级，从能量相近的方面来看噻吩的HOMO和臭氧的LUMO较容易发生相互作用。噻吩与臭氧类似反应中，从噻吩转移走的不是绝对的成键电子。噻吩型臭氧化合物可以利用载体分子(噻吩类同系物或衍生物)中某些集团的位阻效应、电斥效应及相应的溶剂效应，阻止臭氧和C=C的强烈重叠而使得Criegee第2和3步反应不易发生，形成合适的臭氧化合物。

## References (参考文献)

- [1] V. Travagli, I. Zanardi, A. Silviotti, V. Bocci. A Physicochemical Investigation on the Effects of Ozone on Blood[J]. *Int. J. Biological Macromolecules*, 2007, 41: 504-511.
- [2] V. Bocci. Ozone - A New Medical Drug, Netherlands[M]. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [3] G. Valacchi, V. Bocci. Studies on the Biological Effects of Ozone: 11. Release of Factors from Human Endothelial Cells[J]. *Mediators of Inflammation*, 2000, 9: 271-276.
- [4] A. I. Muminov, N. Khushvakova. Ozone Therapy in Patients with Chronic Purulent Frontal Sinusitis[J]. *Vestn-Otorinolaringol*, 2002, 6: 46-54.
- [5] L. Tylicki, B. Biedunkiewicz, T. Nieweglowski. Ozoned Autohemotherapy in Patients on Maintenance Hemodialysis: influence on lipid profile and endothelium[J]. *Artif Organs*, 2004, 28: 234-279.
- [6] C. F. Andreula, L. Simonetti, F. Santis. Minimally Invasive Oxygen- Ozone Therapy for Lumbar Disk Herniation[J]. *AJNR Am. J. Neuroradiol*, 2003, 24: 996-999.
- [7] V. Bocci. A Reasonable Approach for the Treatment of HIV Infection in the Early Phase with Ozonotherapy (Autohaemotherapy), How Inflammatory Cytokines May Have a Therapeutic Role[J]. *Mediators of Inflammation*, 1994, 3: 315-321.
- [8] D. E. Ellis, D. Guenzburger. The Discrete Variational Method in Density Functional Theory and Its Applications to Large Molecules and Solid-state Systems[J]. *Adv. Quantum Chem.*, 1999, 34: 51-141.
- [9] R. Criegee. Mechanism of Ozonolysis[J]. *Angew. Chem.*, 1975, 87: 765-771.