

УДК 547.655.6 + 547.673 +
+ 547.315.2 + 546.185'776'881.5 +
+ 542.943.7

ОПЕ-РОТ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АНТРАХИНОНОВ ДИЕНОВЫМ СИНТЕЗОМ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ Mo-V-P ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

© 2014 г. Л.Л. Гогин,
Е.Г. Жижина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

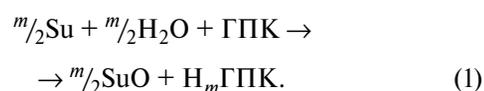
Введение

9,10-Антрахинон (АХ) и его производные являются важными продуктами органического синтеза [1—8]. Они применяются в производстве красителей [2—4], пероксида водорода [3, 5], лекарственных препаратов [3, 6, 7], как катализаторы делигнификации древесины [3], в электронике [8] и др. Для промышленного производства 2-алкил- и 2-хлоро-АХ используется метод синтеза из фталевого ангидрида и соответствующих монозамещенных бензолов с получением *o*-бензоилбензойных кислот с их последующей циклизацией в присутствии сильных кислот [2]. Однако метод сопряжен с образованием большого количества кислых стоков. Для синтеза 1- и полизамещенных АХ в качестве исходного сырья используется незамещенный АХ, который переводят далее в сульфо- или нитропроизводные с дальнейшей модификацией боковой цепи [2]. Существенный недостаток этого способа — многостадийность. Применяемый для синтеза незамещенного АХ метод производства окислением антрацена, получаемого из каменноугольной смолы, в случае замещенных АХ непригоден ввиду малодоступности исходного сырья — замещенных антраценов [2].

Одним из возможных методов получения замещенных АХ является диеновый синтез. Он базируется на реакции между 1,4-нафтохиноном (НХ) и замещенными 1,3-бутадиенами [3]. Возможно также использование нафтохинонов с одинаковыми заместителями в 6, 7 и (или) 5, 8 положениях. Первич-

ные продукты присоединения (аддукты) получают в органических растворителях (при синтезе АХ процесс ведут под давлением 1,3-бутадиена 0,3—2 МПа или для снижения давления в присутствии органических кислот). Аддукты диенового синтеза могут быть далее окислены в АХ сильными окислителями в кислой среде (CuCl_2 , H_2O_2 или NaClO_3 [9]) или кислородом воздуха в щелочной среде [10]. В последнем случае процесс окисления идет медленно. Так, давно известно, что для полного превращения аддукта реакции НХ с 2,3-диметилбутадиеном в соответствующий АХ в 5 %-ном спиртовом растворе едкого кали при комнатной температуре и атмосферном давлении требуются сутки [11].

В качестве окислителей различных органических субстратов кислородом с успехом могут быть использованы водные растворы Mo-V-P гетерополикислот (ГПК). Последние отличает то, что они являются обратимо действующими окислителями, т.е. их восстановленные формы могут быть окислены кислородом в исходные ГПК [12]. Целевой процесс окисления субстрата (Su) кислородом в присутствии раствора ГПК реализуется в две стадии, (1) + (2): на стадии (1) Su окисляется раствором ГПК, а на стадии (2) восстановленная форма ГПК ($\text{H}_m\text{ГПК}$) окисляется кислородом [12—14]:



Сумма реакций (1) + (2) является каталитическим циклом реакции (3) — окисления субстрата кислородом:

Гогин Л.Л. — канд. техн. наук, науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-96-48. E-mail: gogin@catalysis.ru

Жижина Е.Г. — д-р. хим. наук, ведущий науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-95-85. E-mail: zhizh@catalysis.ru



Поскольку в каталитических двухстадийных процессах (1) + (2) редокс-превращения в растворах ГПК претерпевают только атомы ванадия ($\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}}$), то для обеспечения высокой производительности гомогенных катализаторов на основе ГПК необходимо создать в растворе катализатора высокую концентрацию ванадия. Это достигается использованием в каталитических процессах (3) модифицированных (некеггиновских) высокованадиевых растворов Мо-V-P ГПК. Эти растворы кроме высокой окислительной емкости обладают также и более высокой термостабильностью по сравнению с традиционными растворами ГПК состава Кеггина $\text{H}_{3+x}\text{P}\text{Mo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x = 1\div 4$) [13, 14].

Ранее [15–18] нами разработан one-pot процесс получения незамещенного 9,10-антрахинона из НХ и 1,3-бутадиена в присутствии растворов высокованадиевых модифицированных ГПК брутто-составов $\text{H}_{15}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{89}$ и $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$, позволяющий при полной конверсии НХ получать АХ с выходом 70 % и содержанием основного вещества до 97 %. Процесс вели в атмосфере бутадиена при 80 °С и мольном соотношении ГПК : НХ = 2 : 1. Были использованы смешивающиеся с водой органические растворители (ацетон и 1,4-диоксан) в объемном отношении к водному раствору ГПК, равном 1 : 2. Растворы ГПК, являясь одновременно сильными брэнстедовскими кислотами и довольно сильными окислителями с редокс-потенциалом около 1,0 В [19], играют в таком процессе роль бифункциональных катализаторов: кислотных катализаторов реакции диенового синтеза и катализаторов реакции окисления получаемых аддуктов. После регенерации катализаторов кислородом их многократно используют вновь.

В настоящей работе указанный выше способ применен для получения ряда замещенных 9,10-антрахинонов. Поскольку 1,3-диены могут существенно отличаться по своей устойчивости к окислению и полимеризации, то результат такого расширения метода заранее не был очевиден.

Экспериментальная часть

Для синтеза антрахинонов использовались 1,4-нафтохинон (97 % основного вещества) и 6,7-диметил-1,4-нафтохинон (97 % основного вещества), изопрен (99 % основного вещества), 1-метил- и

2,3-диметилбутадиены (оба — 98 % основного вещества) производства фирмы Alfa Aesar. Хлоропрен (2-хлоробутадиен; содержание основного вещества по данным хромато-масс-спектрометрии — 95 %) получен по известной методике [20] хлорированием бутадиена с последующим дегидрохлорированием 3,4-дихлоробутена-1 водным 20 %-ным раствором едкого натра. Полученный таким образом хлоропрен ($t_{\text{кип}} = 59$ °С) дополнительно очищался перегонкой и хранился в атмосфере азота при температуре не выше 0 °С с добавлением 0,1 мас.% гидрохинона в качестве стабилизатора.

В экспериментах использовался 0,2 М раствор гетерополикислоты (соответствует массовой концентрации 40 %) брутто-состава $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ (ГПК-10, мол. масса 3580), синтезированный согласно методике [21]. ^{51}V и ^{31}P ЯМР спектры раствора ГПК-10 были записаны на спектрометре Bruker AVANCE 400 при 105,24 и 162,0 МГц соответственно, с VOCl_3 и 85 % H_3PO_4 в качестве внешних стандартов.

^{51}V и ^{31}P ЯМР спектры раствора ГПК-10 содержат группы линий, типичных для анионов кеггиновского типа $\text{H}_{x-1}\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}^{4-}$ (HРАn-x, $x = 1\div 5$) [22]. Кроме того, ^{31}P ЯМР спектр содержит отдельный пик H_3PO_4 , а в ^{51}V ЯМР спектре имеется широкий сигнал катиона VO_2^+ при 530–560 м.д., частично перекрытый линиями HРАn-x (подробности см. [22, 23]).

Атомное соотношение P : (Мо + V) в растворе ГПК-10 больше, чем $\frac{1}{12}$. Такой раствор содержит свободную H_3PO_4 и представляет собой смесь H_3PO_4 с различными кислотами кеггиновского типа. Важно понимать, что только для краткости мы записываем состав раствора ГПК-10 как $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$, чтобы была аналогия с растворами состава Кеггина.

Анализ продуктов реакции осуществлялся методом ВЭЖХ. Для этой цели использовался жидкостной хроматограф Pro Star, снабженный Pro Star 410 AutoSampler, Pro Star 210, Pro Star 218 Solvent Delivery Module, Varian 500-LC Column Volve Module и УФ-детектором Photodiode Pro Star 335 (длина волны 247 нм). Разделение продуктов проводилось на колонке Pursuit 3C18 (250 × 4,6 мм) при скорости подачи элюента 1 мл/мин. Для хроматографии использовались следующие растворители: метанол — фирмы J.T. Baker, 99 %, UV-IR-HPLC; трифторуксусная кислота — фирмы Acros Organics, 99 %, квалификация ХЧ, а также деионизованная вода. Состав элюента: 70 % CH_3OH + 30 % CF_3COOH

(растворитель для образцов — хлороформ). Для градуировки были использованы коммерчески доступные образцы замещенных антрахинонов фирм Alfa Aesar и Sigma Aldrich с содержанием основного вещества не менее 97 %, в качестве внутреннего стандарта использовался дурухинон (2,3,5,6-тетраметилбензохинон) фирмы Alfa Aesar той же чистоты.

Все полученные замещенные антрахиноны были идентифицированы путем сравнения времен их удерживания на ВЭЖХ хроматограммах с чистыми образцами.

Синтез замещенных АХ проводили в термостатированном стеклянном реакторе, соединенном с длинным обратным холодильником. В реактор вводили 0,2 г субстрата (НХ или 6,7-диметил-НХ), затем при перемешивании добавляли органический растворитель и после растворения субстрата вводили требуемое количество 0,2 М раствора ГПК-10 и диен в 20 %-ном избытке. После этого рубашку реактора присоединяли к термостату, предварительно нагретому до температуры 80 °С. Все синтезы проводили при интенсивном перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой (650 об/мин) в течение 7 ч. В ходе синтеза раствор ГПК претерпевал восстановление с изменением цвета от темно-красного до зеленого, а из раствора выпадал малорастворимый осадок продукта реакции.

По окончании реакции реакционную смесь для более полного осаждения продукта разбавляли вдвое водой, твердый осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили под вакуумом над P₂O₅. После высушивания осадок взвешивали и анализировали методом ВЭЖХ.

Выход замещенных АХ ($Y_{\text{АХ}}$) вычисляли по формуле

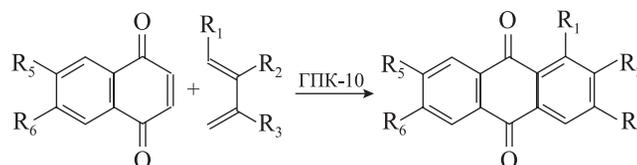
$$Y_{\text{АХ}} = (M \cdot C_{\text{АХ}} \cdot 100) / g,$$

где M — масса сухого осадка продуктов, г; $C_{\text{АХ}}$ — доля замещенного АХ в осадке продуктов согласно анализу; g — теоретически возможный выход замещенного АХ при полной конверсии НХ, г.

Восстановленный раствор ГПК-10 после отгонки растворителя (температура кипения азеотропа диоксана с водой равна 88 °С) и избытка воды регенерировали далее кислородом по методике, описанной в [24], и использовали многократно. При использовании в качестве растворителя диглима ($t_{\text{кип}} = 162$ °С) регенерацию катализатора не проводили.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе осуществлен синтез замещенных антрахинонов в присутствии раствора ГПК-10 в соответствии с уравнением



Условия синтеза и результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Реакция НХ с метилзамещенными бутадиенами — изопреном (2-метилбутадиеном) и транс-пипериленом (транс-1-метилбутадиеном) — в условиях, аналогичных описанным в [18], приводит к соответствующим метилантрахинонам. С транс-пипериленом реакция протекает легко, при этом с хорошим выходом (84 %) получается 1-метилантрахинон, чистота которого достигает 99 %. С изопре-

Таблица 1

Результаты экспериментов по диеновому синтезу замещенных антрахинонов

№ п/п	Заместители	Выход замещенного АХ, %	Содержание основного вещества, %
1	$R_1=R_2=R_3=R_5=R_6=H^*$	67	97
2	$R_1=R_3=R_5=R_6=H$ $R_2=CH_3$	50	98
3	$R_2=R_3=R_5=R_6=H$ $R_1=CH_3$	84	99
4	$R_1=R_5=R_6=H$ $R_2=R_3=CH_3$	78	98
5	$R_1=R_3=R_5=R_6=H$ $R_2=Cl$	30	95
6	$R_2=R_3=R_5=R_6=CH_3$ $R_1=H$	70	94

Условия: 15,6 мл 0,2 М водного раствора ГПК-10, мольное соотношение ГПК-10 / НХ = 2, объем органического растворителя (1,4-диоксан) 8 мл, время реакции 7 ч, температура 80 °С. Конверсия нафтохинонов во всех этих опытах была не менее 99 %.
* Данные из работы [18].

ном в диоксане соответствующий антрахинон хотя и получается чистым (98 %), однако его выход не очень высок (50 %). Повторные опыты с изопреном в этих же условиях обеспечили те же показатели. Таким образом, невысокий выход 2-метилантрахинона не может быть обусловлен ошибкой эксперимента.

Гладко протекают реакции взаимодействия НХ и 6,7-диметил-НХ с 2,3-диметилбутadiensом, в них были получены 2,3-диметилантрахинон и 2,3,6,7-тетраметилантрахинон с выходами 78 и 70 % соответственно. Худшие результаты были получены с хлоропреном (2-хлоробутadiensом) — выход соответствующего хлорантрахинона не превысил 30 %.

Данные табл. 1 показывают, что если разница в чистоте получаемых АХ невелика и может быть отнесена за счет экспериментальной погрешности (обычная относительная погрешность хроматографических методов $\pm 5\%$), то разница в выходах намного более существенна. Мы предположили, что невысокий выход 2-метил- и 2-хлоро-АХ обусловлен гетерогенностью реакционной смеси, т.е. малой растворимостью диенов в отличие от НХ, в использованных смешанных растворах ГПК — диоксан.

Поскольку 2-метил-АХ широко востребован и имеет большое значение в производстве красителей [2], то мы попытались улучшить в первую очередь

его выход путем изменения условий реакции. Ранее [18] нами было показано, что в случае незамещенного АХ изменение природы растворителя может повлиять на выход и чистоту получаемого продукта, в частности за счет улучшения растворимости исходного НХ. Наилучшие результаты тогда были получены с использованием водорастворимых кетонов (ацетон) или простых эфиров (1,4-диоксан, диглим). В данной работе при замене 1,4-диоксана на диглим, сохранив объемное соотношение растворитель : раствор ГПК тем же самым (1 : 2), удалось поднять выход продукта до 80 % (табл. 2). Однако недостатком диглима в качестве компонента реакционной смеси является то, что температура его кипения существенно выше температуры кипения воды, что делает затруднительной регенерацию катализатора (водного раствора ГПК).

Прямая проверка растворимости изопрена в смеси диоксан-вода показала, что используемое количество изопрена при объемном соотношении диоксан : вода, равном 1 : 2, при комнатной температуре растворяется не полностью, а при соотношении 1 : 1 — полностью. В нашей методике использовался существенный избыток ГПК по сравнению с НХ (2 : 1; теоретически для полного окисления аддукта диенового синтеза в соответствующий АХ достаточно их мольного соотношения 0,4 : 1), а также объемное

Таблица 2

Влияние параметров реакции на выход и чистоту монозамещенных антрахинонов

Номер строки	Заместители	Растворитель (объем, мл)	Объем раствора ГПК, мл	Мольное соотношение ГПК-10/НХ	Выход АХ, %	Содержание основного вещества, %
1	2-CH ₃	1,4-Диоксан (8)	15,6	2	50	98
2	2-CH ₃	Диглим (8)	15,6	2	80	96
3	2-CH ₃	1,4-Диоксан (8)	7,8	1	71	97
4	2-CH ₃	1,4-Диоксан (6)	5,9	0,75	70	96
5	2-CH ₃	1,4-Диоксан (4)	3,9	0,5	72	96
6	1-CH ₃	1,4-Диоксан (8)	15,6	2	84	99
7	1-CH ₃	1,4-Диоксан (8)	7,8	1	91	99
8	2-Cl	Диглим (8)	15,6	2	25	97
9	2-Cl	1,4-Диоксан : этанол = 1 : 1 (8)	15,6	2	18	97

Условия: 0,2 г НХ, 0,2 М водный раствор ГПК-10, объем органического растворителя 8 мл, время реакции 7 ч, температура 80 °С. Конверсия 1,4-нафтохинона во всех этих опытах была не менее 99 %.

соотношение раствор ГПК : органический растворитель, равное 2 : 1. Мы попытались уменьшить избыток ГПК в два раза, изменив при этом соотношение раствор ГПК : диоксан до 1 : 1. Установлено, что при этом происходит не снижение (как можно было ожидать), а увеличение выхода 2-метил-АХ с 50 до 71 % (см. табл. 2, строки 1 и 3). Аналогичная картина (увеличение выхода с 84 до 91 % при аналогичном изменении соотношений ГПК-10 : НХ и ГПК : диоксан; табл. 2, строки 6, 7) наблюдалась и для 1-метил-АХ. При дальнейшем уменьшении соотношения ГПК-10 : НХ с 1 : 1 до 0,5 : 1 при сохранении соотношения объемов раствор ГПК : диоксан, равного 1 : 1, выход 2-метил-АХ изменяется мало, оставаясь в пределах 70—72 %.

Таким образом, оказалось, что объем органического растворителя является эффективным параметром, позволяющим оптимизировать процесс синтеза замещенного АХ. Увеличение объема растворителя по сравнению с объемом раствора ГПК позволяет улучшить гомогенность реакционной смеси и тем самым повысить выход метил-АХ. Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что при получении замещенных АХ вполне возможно использовать существенно меньшие, чем 2 : 1, загрузки катализатора (мольное соотношение ГПК-10 : НХ).

Тот факт, что выход замещенных метил-АХ в наших экспериментах все же не превышал 70—90 %, объясняется протеканием побочных процессов в присутствии ГПК, природа которых требует дополнительного исследования.

В случае 2-хлоро-АХ мы попытались добиться улучшения выхода путем изменения природы растворителя, например добавлением этанола или полной заменой диоксана на диглим. Однако положительного результата (см. табл. 2, последние две строки) это не дало. Поэтому низкий выход продукта в данном случае может объясняться не эффектами растворимости. Можно, например, предположить, что существенно более низкий выход 2-хлоро-АХ объясняется более легкой по сравнению с другими приведенными в табл. 1 диенами склонностью хлоропрена к димеризации и достаточной устойчивостью полученного димера в условиях реакции в присутствии ГПК. Известно [25], что уже простое выдерживание хлоропрена при 55 °С в течение 6 ч приводит к снижению содержания мономера до 22 % и увеличению содержания димера до 62 %. Димер — смесь хлорированных дивинилциклобутанов и винилциклогексанов — в реакцию с НХ не всту-

пает. Для окончательного решения вопроса о причинах полученного в данной работе низкого выхода 2-хлоро-АХ необходимы дополнительные исследования.

Как уже отмечено в работе [18], органический растворитель (1,4-диоксан) и избыток диена могут быть после отгонки из реакционной смеси использованы повторно. Раствор ГПК-10 после регенерации также может быть многократно использован. Поэтому количество отходов в предлагаемом процессе синтеза замещенных антрахинонов минимально и представляет собой органические остатки, которые вполне можно обезвредить простым сжиганием. Это позволяет считать предлагаемые *one-pot* процессы получения замещенных антрахинонов малоотходными, отвечающими критериям «зеленой химии».

Заключение

В работе осуществлен *one-pot* синтез замещенных 9,10-антрахинонов по реакции 1,4-нафтохинона и 6,7-диметил-1,4-нафтохинона с замещенными 1,3-бутадиенами в присутствии водных растворов ГПК-10 и органических растворителей, смешивающихся с водой. Показана принципиальная возможность получения таким способом замещенных антрахинонов с выходами до 90 % и чистотой продукта 96—97 %.

Полученные в работе результаты открывают перспективы разработки малоотходных одностадийных процессов производства замещенных АХ из замещенных 1,3-бутадиенов и нафтохинонов в присутствии растворов Мо-V-фосфорных ГПК в качестве бифункциональных (кислотных и окислительных) катализаторов.

Литература

1. *Полотнюк О.-В.Я.* // Катализ в промышленности. 2013. № 5. С. 59.
2. Anthraquinone Dyes and Intermediates, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A, 2007.
3. Anthraquinone, in Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, 5th Ed, Vol. 2, 2006.
4. *Chang J.B., Yuk S.B., Park J.S., Kim J.P.* // Dyes and Pigments. 2012. Vol. 98. Is. 1. P. 737.
5. *Valim R.B., Reis R.M., Castro P.S., Lima A.S., Rocha R.S., Bertotti M., Lanza M.R.V.* // Carbon. 2013. Vol. 61. P. 236.
6. *Abdel-Yamid A.M., Solbiati J.O., Cann I.R.O.* // Advances in Appl. Microbiology. 2013. Vol. 82. P. 1.

7. Zhang C., Kim S.K. // *Advances in Food and Nutrition*. 2012. Vol. 65. P. 415.
8. Caldiran Z., Deniz A.R., Coskun M., Ayudogan S., Yesildaz A., Ekinei D. // *J. Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 584. P. 652.
9. Патент 2001004856 Южной Кореи. Preparation of Naphthoquinone and Anthraquinone Using Oxidizing Agent / H.S. Ju, Y.J. Ju, J.E. Kim, J.I. Won. 2001.
10. Патент 2000001821 Южной Кореи. Method of Manufacturing Anthraquinone from 1,4-Naphthoquinone and 1,3-Butadiene / H.S. Ju, Y.J. Ju, J.E. Kim, J.I. Won. 2000.
11. Синтезы органических препаратов. Сб. 3. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1952.
12. Kozhevnikov I.V. // *Chem. Rev.* 1998. Vol. 98. P. 171.
13. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // *Appl. Catal. A: General*. 2007. Vol. 319. P. 91.
14. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. С. 773.
15. Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Русских В.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2004. Т. 12. С. 47.
16. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. // *Катализ в промышленности*. 2005. № 1. С. 12.
17. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // *ChemCatChem*. 2012. Vol. 4. P. 1405.
18. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т. 21. С. 123.
19. Кожевников И.В., Матвеев К.И. // *Успехи химии*. 1982. Т. 51. Вып. 11. С. 1875.
20. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968.
21. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 342. P. 126.
22. Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Matveev K.I. // *Eur. J. Inorganic Chemistry*. 1999. № 6. P. 1009.
23. Selling A., Andersson I., Grate J.H., Pettersson L. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. Vol. 7. P. 1509.
24. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2004. Т. 6. С. 683.
25. Pagan I. // *Chem. Biol. Interact.* 2001. Vol. 135–136. P. 155.

Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

В.Д. Кальнер, В.А. Полозов

М.: Калвис, 2012. — 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.