

УДК 541.64:678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

С. Д. Разумовский, Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин,  
Г. Е. Заиков, А. А. Берлин

Взаимодействие с озоном — одна из наиболее специфических реакций  $C=C$ -связи. Большинство непредельных соединений легко реагируют с ним, несмотря на наличие электроотрицательных или объемных заместителей [1]. Последующее разложение продуктов озонирования и их анализ являются одним из наиболее надежных методов установления положения  $C=C$ -связи в молекуле [2].

Синтезированные в последние годы полиеновые соединения, одним из представителей которых является полифенилацетилен [3], обладают рядом свойств, которые указывают на существенные отличия  $C=C$ -связей в их молекуле от обычных двойных связей в несопряженных молекулах.

В настоящей работе исследованы кинетика присоединения озона к полифенилацетилену и состав продуктов разложения озонидов, что позволило получить сведения о строении его макромолекул.

Экспериментальная часть

Полифенилацетилен синтезировали из фенилацетилена двумя способами. Полимеризацию фенилацетилена проводили на каталитическом комплексе  $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  при  $70^\circ$ ;  $[TiCl_3] = 4 \text{ г/моль}$ ;  $Al/Ti = 2.5$ ;  $[C_6H_6] = 0.7 \text{ моль/л}$ . После окончания полимеризации катализатор разрушали 2 н. раствором  $HCl$  в метаноле и переосаждали продукт из бензола метанолом. Получали полифенилацетилен (ПФАЦ) с  $M_n = 2500-3000$ . Термическую полимеризацию фенилацетилена проводили при  $150^\circ$  с последующим переосаждением; получали полифенилацетилен (ПФАТ) с  $M_n \approx 1500$ .

Озон получали в озонаторе обычного типа при пропускании струи кислорода ( $v_{газа} = 0.1-0.25 \text{ л/мин}$ ) через тлеющий разряд. Концентрацию озона регулировали изменением напряжения на электродах ( $8 \cdot 10^{-4}-2.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  при 6–9 кв).

Озонирование ПФАЦ и ПФАТ. Навеску полимера (0.01–15 г) растворяли в  $CCl_4$  и помещали в термостатированный барботажный сосуд с пористым дном. Через раствор полимера пропускали струю озоно-кислородной смеси ( $v_{газа} = 0.1-0.25 \text{ л/мин}$ ). Содержание озона на входе и выходе из системы контролировали спектрофотометрически по поглощению УФ-света при 254 мк. Для синтеза озонидов навеску полимера 4–8 г растворяли в  $CCl_4$  или  $CH_2Cl_2$  и пропускали озоно-кислородную смесь (2.5 моль/л  $O_3$ ) при  $-20$  или  $-40^\circ$  до появления озона на выходе из реактора.

Разрушение озонидов. К суспензии озонидов добавляли дibenзил (внутренний стандарт для газо-жидк. хроматогр.), делили ее на 3 части и отгоняли растворитель. Первую часть растворяли в ацетоне и восстанавливали избытком  $KI$  в слабокислом растворе  $HCl$ ; вторую часть окисляли смесью 0.2 г  $KMnO_4$  и 0.2 г  $NaOH$  при охлаждении и встряхивании в течение 15 мин., после чего раствор подкисляли  $HCl$  и делали эфирную вытяжку; третью часть раствора озонидов в  $CCl_4$  переносили в ампулу, откачивали в вакууме, запаивали и затем помещали в термостат на 4 часа (1 час при  $50^\circ$ , 1 час при  $85^\circ$  и 2 часа при  $100^\circ$ ).

Метилирование разложенных озонидов осуществляли диазометаном. Раствор диазометана в диэтиловом эфире получали при взаимодействии 1.5 г гидразингидрата с 4 г хлороформа в растворе 7.5 г  $KOH$  в изопропиловом спирте (25 мл) с последующим растворением газообразного диазометана в эфире.

Хроматографический анализ продуктов разложения озонидов проводили на приборе «Хром-2» при  $200^\circ$ ; газ-носитель — азот (3 л/час). В качестве насадки для хроматографической колонки ( $l = 2000 \text{ мм}$ ,  $d = 5 \text{ мм}$ ) использовали апизон L (1.6 г) на хромосорбе (16 г).

**Эталонные вещества.** Фенилглиоксаль (т. кип. 95–97°/25 мм) получали из ацетофенона (92 г) окислением в растворе диоксана (230 см<sup>3</sup>) при помощи SeO<sub>2</sub> (42 г) [4].

Метиловый эфир фенилглиоксалевой кислоты получали из фенилглиоксала окислением Ag<sub>2</sub>O в сильнощелочном растворе KOH [5] с последующим метилированием фенилглиоксалевой кислоты (ФГК) диазометаном. В качестве эталонов также использовали: дифенилх.ч. (т. пл. 52,5°), дифензоил х.ч. (т. пл. 95°), бензальдегид х.ч., бензойную кислоту х.ч. (т. пл. 122°). Растворители: четыреххлористый углерод (х.ч.), хлористый магний (х.ч.) и ацетон (х.ч.).

### Результаты и их обсуждение

ПФАЦ реагирует с озоном значительно медленнее, чем его низкомолекулярные аналоги с изолированными или сопряженными связями. Из данных рис. 1 следует, что в газовой смеси на выходе из реактора озон обнаруживается при относительно высоком содержании ПФАЦ в растворе,

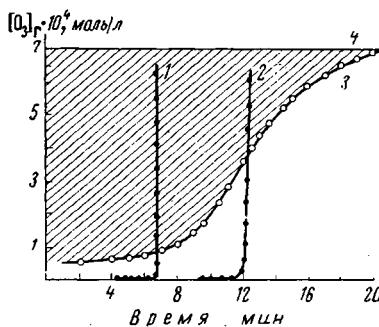
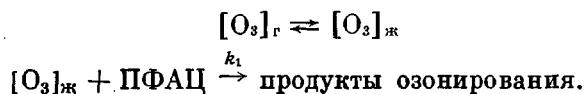


Рис. 1. Зависимость концентрации озона в газе на выходе из реактора ( $[O_3]_r$ ) от времени.  
 $[O_3]_0 = 7,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
 $-40^\circ$ ;  $w_{O_3} = 0,22$  л/мин;  
объем раствора 7 мл  
(гептан + 3 мл СCl<sub>4</sub>):  
1 — стирол,  $1,12 \cdot 10^{-3}$  моль;  
2 — дифенилбутадиен,  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль; 3 — ПФАЦ,  $1,9 \cdot 10^{-3}$  моль; 4 — концентрация озона на входе в реактор ( $[O_3]_0$ )

в то время как при озонировании стирола, стилюбена или тетрафенилбутадиена появление озона на выходе из реактора наблюдается при почти полном исчерпывании олефина в системе. Исследование зависимости  $[O_3]_r$  — продолжительность (рис. 1) позволяет получить сведения о стехиометрии реакции и вычислить константу скорости. Произведение площади, ограниченной кривой 3 снизу и линией  $[O_3]_0$  сверху (заштриховано на рис. 2), на объемную скорость подачи газовой смеси равно количеству проецировавшего озона. Эта величина, отнесенная к количеству взятого ПФАЦ, дает стехиометрический коэффициент, который в наших опытах оказался равным 1. Методика вычисления константы скорости основана на том, что в условиях опыта существует равновесие между концентрацией озона в газе  $[O_3]_r$  и в растворе  $[O_3]_s$ :



Отсюда следует, что

$$ak_1 = \frac{[O_3]_0 - [O_3]_r}{[\text{ПФАЦ}] \cdot [O_3]_r} = \frac{w(D_0 - D_r)}{[\text{ПФАЦ}] \cdot D_r} \quad (1)$$

где  $w$  — объемная скорость подачи газовой смеси, л газа / л раствора,  $[O_3]_0$  и  $[O_3]_r$  — концентрации озона на входе и выходе из реактора,  $D_0$  и  $D_r$  —

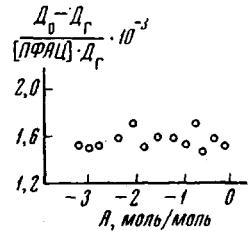
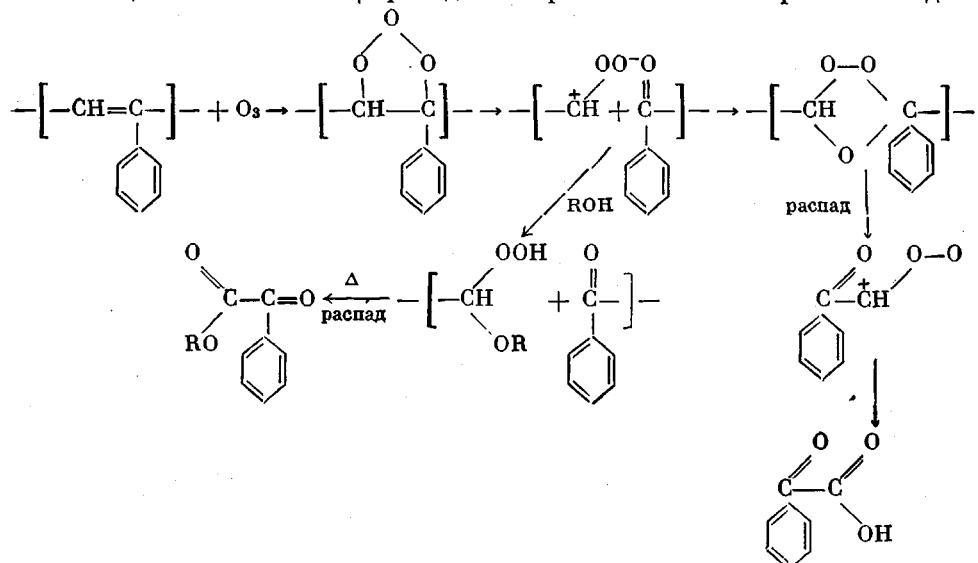


Рис. 2. Зависимость  $\frac{D_0 - D_r}{[\text{ПФАЦ}] \cdot D_r}$  от стехиометрического коэффициента превращения (A) ПФАЦ ( $M_n = 2500$ ) (волях  $O_3$  на 1 моль ПФАЦ).  $[O_3]_0 = 7,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $-40^\circ$ ;  $[\text{ПФАЦ}] = 0,2$  моль/л. A — логарифм эквивалентной концентрации озона, моль/моль ПФАЦ

оптические плотности газовой смеси на входе и выходе из реактора,  $\alpha$  — коэффициент растворимости озона [1].

Найденные по приведенному уравнению значения  $k_1$  для ПФАЦ и его аналогов при  $-40^\circ$  оказались равными: для стирола  $5 \cdot 10^5$ , стильбена  $4 \cdot 10^5$ , тетрафенилбутадиена  $1 \cdot 10^5$  и для ПФАЦ  $1,4 \cdot 10^3$  л/моль·сек.

Реакция озона с ПФАЦ приводит к образованию полимерных озонидов.

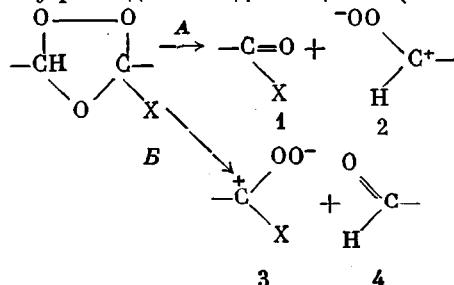


Ранее, при исследовании химических свойств озонидов было найдено, что они, как и большинство перекисей, способны выделять иод при реакции с НІ (или с КІ в кислой среде). Однако, в отличие от других классов перекисных соединений, озониды реагируют со щелочами, образуя соли кислот и альдегиды, а с гидроксиламином — оксимы и кислоты [7]. Про-

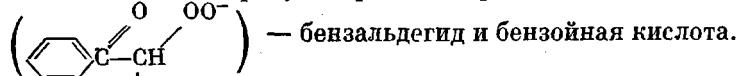
Таблица 1  
Состав продуктов термического распада озонидов

Продукты распада	Озонид стирола		Озонид стильбена		Озонид ПФАЦ	
	содержание, %	путь образования	содержание, %	путь образования	содержание, %	путь образования
Бензальдегид	36	A1	40	A1	40	A1-A2
Бензойная кислота	28	B3	60	A2	30	A1-A2
Формальдегид	14	B4	—	—	—	—
Муравьиная кислота	22	A2	—	—	16	A1-B4
Фенилглиоксалевая кислота	—	—	—	—	8	A1-A2

дукты распада состоят, главным образом, из пары альдегид — кислота, образовавшейся по месту распада озонидного цикла (табл. 1):



Продукты взаимодействия ПФАЦ с озоном легко вступали во все описанные реакции, а в результате распада были получены фенилглиоксалевая кислота или продукты распада предшествующего ей биполярного иона



Озонирование ПФАЦ в присутствии метанола сопровождалось образованием метоксигидроперекисей  $\left( \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}^+ \text{OOH} \text{OCH}_3 \right)$ , которые были идентифицированы по содержанию метиловых эфиров в продуктах распада (табл. 2) [8]. Это также подтверждает, что реакция озона с ПФАЦ про-

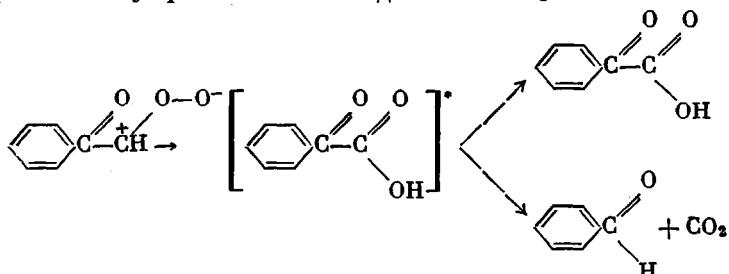
Таблица 2  
Содержание ключевых компонентов в продуктах разложения  
озонида ПФАЦ при разных условиях разложения

Продукты разложения	Содержание продуктов разложения (вес. %) в условиях *			
	I	II	III	IV
Бензальдегид	11	4	38	6
Бензойная кислота	—	6	27	70
Метилбензоат	19	—	—	—
Фенилглиокаль	30	50–70	—	—
Фенилглиоксалевая кислота	—	—	—	—
Метиловый эфир фенилглиоксалевой кислоты	15	—	—	—

\* I — озонировали в смеси  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; в хроматограф вводили без предварительного разложения; II–IV — озонировали в  $\text{CCl}_4$  и восстанавливали  $\text{H}^+$  (II), термически разлагали (III) и окисляли  $\text{KMnO}_4$  (IV).

текает по обычной схеме, хорошо изученной на широком круге непредельных соединений [9]. Образующиеся озониды нестабильны и уже при комнатной температуре быстро разрушаются ( $\tau_{1/2} \approx 2$ –3 часа). Распад сопровождается уменьшением содержания активного кислорода, а также постепенным увеличением содержания свободных кислот в системе, одновременно наблюдается выделение  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

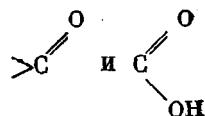
Ранее, при исследовании разложения озонидов олефинов нормального [10] и циклического [11] строения нами было найдено, что биполярный ион и карбонил могут разлагаться с выделением  $\text{CO}_2$  или  $\text{CO}$ .



Возбужденная за счет теплоты изомеризация ( $\sim 36$  ккал/моль) молекула ФГК

$\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \right]^*$  может либо отдать избыточную энергию со-

седним частицам, либо распасться. Близкое соседство



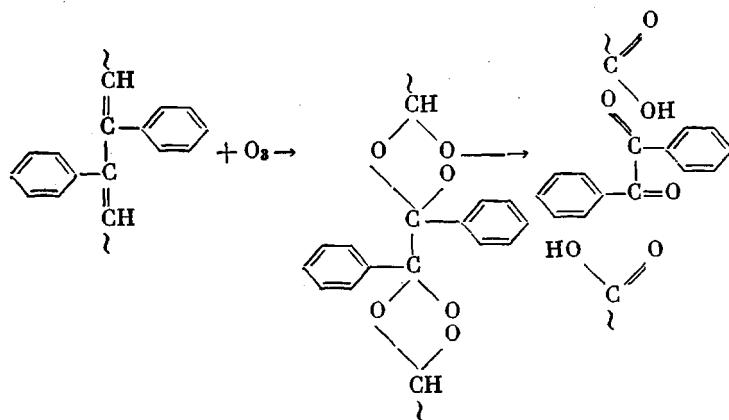
групп благоприятствует распаду. Сказанное подтверждается и тем, что накапливающиеся в процессе продукты, а также введенная в разлагающуюся смесь ФГК устойчивы в процессе разложения.

С целью подбора условий разложения озонидов и анализа реакционных смесей, в которых удалось бы избежать образования продуктов распада (бензальдегид, бензойная кислота и др.), были опробованы различные растворители (ацетон, метанол,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ); окисление озонидов  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ ; восстановление озонидов НИ, никелем Ренея,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Результаты опытов, представленные в табл. 2, показывают, что распад проходил во всех случаях, а при окислении озонидов достигал 100%. Одновременно было обнаружено, что фенилглиоксаль при стоянии проб полимеризовался и степень его проявления на хроматограмме существенно зависела от времени между разложением и анализом.

Несмотря на значительное число работ по исследованию полифенилацетилена, строение его цепи до настоящего времени однозначно не установлено и является предметом дискуссий.

Ранее, при рассмотрении строения полимеров с системой сопряжения было сделано предположение о том, что мономерные звенья в них присоединены по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту». Основанием для этого послужило исследование их электрических и магнитных свойств [12]. Полученные нами экспериментальные результаты не подтверждают это.

Исходя из того, что основными компонентами смеси продуктов разложения являются фенилглиоксалевая кислота или продукты ее распада (табл. 1 и 2), следует считать, что основная часть цепи построена по типу «голова к хвосту». К аналогичным выводам приводит исследование продуктов термолиза [13] и анализ ЯМР-спектров ПФАЦ и ПФАТ [14]. При этом не исключается некоторая вероятность присоединения мономерных звеньев по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту». Количество этих звеньев может быть определено по содержанию дибензоила в реакционной смеси.



Судя по данным табл. 3, содержание дибензоила составляет 4,8—7,6 %. Это означает, что в исходном полимере доля участков, присоединенных по типу «голова к голове», составляет 3—6 %.

При изучении электронных спектров поглощения ПФАЦ было сделано предположение о том, что макромолекула не имеет непрерывного сопряжения в цепи, а состоит из отдельных блоков сопряжения (величина эффективного сопряжения 3—7 звеньев) [15]. Двойные связи внутри

блоков и вне их при этом должны быть неэквивалентны, а любой локальный выигрыш в энергии сопряжения должен сказаться и на константе скорости реакции ( $\ln k_1 = \Delta E / RT$ ), которая должна меняться с глубиной реакции (в начале быстро реагируют несопряженные  $C=C$ , а затем медленнее связи  $C=C$  внутри блоков сопряжения). Однако этого на опыте не наблюдается. Величина  $k$  в процессе реакции остается постоянной. Из

Таблица 3

**Хроматографический анализ продуктов озонирования  
полифенилацетилена, окисленных  $KMnO_4$  и метилированных  
диазометаном**

Полимер	Молекулярный вес	Количество полимера, г	Выход, % от веса полимера		
			дibenзоила	бензальдегида	метилбензоата
ПФАЦ	5100	0,3	4,8	6,3	70,2
	2600	0,3	5,1	2,4	74,3
	1100	0,3	7,6	7,1	65,6

уравнения (1) следует, что  $k_1 = \frac{w}{a} \left( \frac{D_0 - D_r}{[PFAZ] \cdot D_r} \right)$  и, следовательно, изменение функции  $\frac{D_0 - D_r}{[PFAZ] \cdot D_r}$  будет определять изменение  $k_1$ .

На рис. 2 приведены данные по изменению  $\frac{D_0 - D_r}{[PFAZ] \cdot D_r}$  в зависимости от глубины реакции. В целях охвата широкого интервала превращений по оси ординат отложена величина логарифма присоединившейся доли озона в расчете на моль ПФАЦ. Судя по этим данным, константа не зависит от глубины превращения. Отсюда вытекают следующие выводы: в пределах одной молекулы все  $C=C$ -связи равнозначны;  $C=C$ -связи различных макромолекул также эквивалентны; поскольку использованный ПФАЦ имел набор молекул разной длины (800—7000), изменение моле-

Таблица 4

**Связь между энергией сопряжения [16] и  $k_1$**

Соединение	Стирол	ПФАЦ	Бензол
$E_{\text{сопряж.}, \text{ ккал/моль}}$ $k_1, \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$	$2,1 \cdot 10^6$	$16,0 \cdot 10^3$	$34,2 \cdot 10^{-3}$ [17]

кулярного веса существенно не сказывается на величине сопряжения. Сравнение  $k_1$  для ПФАЦ и близких мономерных аналогов показывает, что константа скорости реакции озона с ПФАЦ на  $\sim 2$  порядка меньше, чем у стирола или стильтбена. Это уменьшение константы нельзя объяснить индукционными эффектами заместителей, которые обычно малы (в пределах одного порядка). В то же время сопряжение с соседними  $C=C$ -связями очень существенно влияет на  $k_1$  (табл. 4), которая изменяется на 8 порядков при переходе от несопряженной связи  $C=C$  к той же связи с максимальным сопряжением.

## Выводы

- Исследована кинетика присоединения озона к полифенилацетилену и вычислена константа скорости этой реакции.
- Определен состав продуктов разложения озонидов полифенилацетиlena.
- По содержанию дифенилдикетона установлено, что цепь полифенилацетиlena построена регулярно на 93—95% с чередованием звеньев по типу «голова к хвосту».

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 XI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

- С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 335.
- C. D. Naggies. Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, Berlin, 1919; А. И. Якубчик, Н. Г. Кацаткина, Е. А. Алексеева, Ж. общ. химии, 22, 1195, 1957.
- А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, И. П. Чернышева, М. Г. Чигирь, Химия ацетилена, изд-во «Наука», 1967, стр. 337.
- Синтезы органических препаратов, Изд-во иностр. лит., 1949, сб. 2, стр. 507.
- Синтезы органических препаратов, Изд-во иностр. лит., 1953, сб. 4, стр. 419.
- С. Д. Разумовский, А. А. Бучаченко, А. Б. Шapiro, Э. Г. Розанцев, Г. И. Зайков, Докл. АН СССР, 183, 1105, 1968.
- С. Д. Разумовский, В. К. Цысковский, Л. В. Бerezova, Сб. Нефтехимия и нефтехимическая промышленность, изд-во «Химия», 1966, стр. 32.
- С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Нефтехимия, 6, 737, 1966.
- Ph. S. Bailey, Chem. Revs., 58, 925, 1958; А. Т. Меняйло, М. В. Постелов, Успехи химии, 36, 662, 1967.
- С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. органич. химии, 3, 251, 1967.
- С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. органич. химии, 6, 254, 1970.
- П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2953.
- И. Д. Калихман, М. И. Черкашин, Г. И. Банцырев, Н. Н. Стефановская, И. М. Гавриленко, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б11, 780, 1969.
- И. Д. Калихман, И. М. Щербакова, Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1848.
- И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Чaucer, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 1727, 1968; В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 528, 1968.
- А. А. Берлин, Е. А. Мирончиленко, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, М. Г. Чaucer, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1501.
- F. L. Sixma, H. Voeg, J. P. Wibaert, Recueil trav. chim., 70, 1005, 1951.

## A STUDY OF THE REACTION OF OZONE WITH POLYPHENYLACETYLENE

S. D. Razumovsky, G. I. Bantstrev, M. I. Cherkashin,  
G. E. Zatkov, A. A. Berlin

### Summary

The kinetics of the reaction between ozone and polyphenylacetylene were studied. The polyphenylacetylene was synthesized thermally and catalytically from phenylacetylene. The reaction is bimolecular and the rate constant at  $-40^{\circ}\text{C}$  is equal to  $1.3 \cdot 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{sek}$ . The products of the addition of ozone to polyphenylacetylene (ozonides) are not stable. They decompose into benzaldehyde, benzoic acid, phenylglyoxalic acid, phenylglyoxal, etc. From these products it is possible to prove that the polymer chain consists mostly of the «head to tail» structure. By measuring the content of dibenzoyl it was found that the polymer chain consists of 3—6% «head to head» structure. The conclusion that all the C=C bonds in the polymer chain are equivalent was made on the basis that the rate constants remain constant in a wide interval of the degree of polymerization.