

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 12, с. 2069–2081

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ  
Н.М. ЧИРКОВА

УДК 541.64:546.214

### РЕАКЦИИ ОЗОНА С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ И БИОСИСТЕМ

© 2008 г. С. Д. Разумовский\*, Д. М. Лисицын\*\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

В обзоре представлены сведения о кинетике реакций озона–двойная связь, проведено сравнение озонной методики с другими известными способами определения двойных связей, показано, как озонная методика помогает установить природу концевых групп макромолекул, механизм реакций переноса и обрыва цепи в процессах полимеризации, порядок соединения мономерных звеньев в макромолекуле (“голова-к-хвосту”, “голова-к-голове” и т.п.). Рассмотрены также некоторые аспекты участия озона в биохимических процессах, протекающих в живых организмах, и применение озона в медицине.

#### ВВЕДЕНИЕ

Одним из проектов, которые разрабатывал Николай Михайлович Чирков в последние годы жизни, было создание прибора для точного и быстрого измерения содержания двойных связей в различных субстанциях, преимущественно в высокомолекулярных соединениях [1–3]. Определение количества двойных связей в химических соединениях и технических продуктах было и остается одним из самых массовых видов химического анализа [4, 5]. Действительно, все процессы полимеризации, гидрирования, крекинга и пиролиза углеводородов связаны с изменениями количества двойных связей в перерабатываемых продуктах. На заре развития химических технологий содержание двойных связей находили, в основном, химическими методами: бромид-броматным или иод-бронным по количеству присоединившегося брома [6], каталитическим гидрированием по поглощенному водороду [7], электролитическим генерированием трибромид-иона [8]. С раз-

витием техники старые методы стали вытесняться более прогрессивными модификациями, в которых используется способность связей C=C давать комплексы с I<sub>2</sub>, активно поглощающие свет в области 275–340 нм [9], прямое титрование растворами брома со спектрофотометрической фиксацией конечной точки титрования [10] и некоторые другие [11]. Помимо химических активно используются ИК-спектроскопические [12], газохроматографические [13], магнитно-резонансные [14] и радиохимические [15] методы. Среди перечисленных свое место нашли методы, основанные на реакции озона со связями C=C [11, 13, 16]. Эта реакция весьма специфична, и пока в системе есть группы C=C, озон с соседствующими функциональными группами не реагирует [17]. При серийных анализах затраты времени на одно определение составляют 3–4 мин. Озон имеет интенсивные полосы поглощения во многих участках УФ-, видимого и ИК-спектров [16]. Это создает удобства для определения количества поглощенного озона и соответственно позволяет судить о содержании непредельных соединений в исследуемом образце. Большие коэффициенты поглоще-

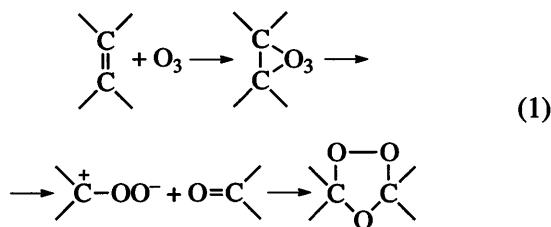
E-mail: razum@sky.chph.ras.ru (Разумовский Станислав Дмитриевич).

ния озоном в области 254 нм ( $1830 \text{ см}^2/\text{моль}$ ) позволяют измерять весьма малые количества связей  $\text{C}=\text{C}$ , порядка  $10^{-9}$  абсолютных молей [18], которые пока недоступны другим методам.

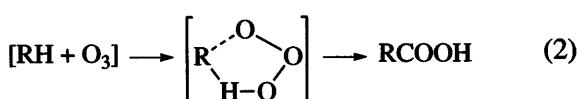
Реакции озона со связями  $\text{C}=\text{C}$  интересны не только своими аналитическими приложениями, но и существующими и потенциально интересными процессами, в которых эта реакция играет заметную роль. Ниже приведены некоторые примеры таких процессов.

### КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОЗОНА СО СВЯЗЯМИ $\text{C}=\text{C}$

В основе интереса к реакциям озона со связями  $\text{C}=\text{C}$  лежит главным образом большая скорость присоединения озона к ним [16, 19]. Реакция, как правило, подчиняется бимолекулярному закону, стехиометрия реакции  $\text{O}_3 : [\text{C}=\text{C}] = 1 : 1$  [16]. Конечным относительно стабильным продуктом реакции являются озониды, по женевской номенклатуре 2,3,5 триоксоланы – нестойкие циклические пероксидные соединения, которые легко разрушаются при нагревании или действии разных реагентов с образованием пары органическая кислота–альдегид или кетон [17, 20] в зависимости от наличия или отсутствия заместителей при двойной связи:



Исследование кинетики реакции показало, что бимолекулярная константа скорости присоединения озона к связи  $\text{C}=\text{C}$  в незамещенных углеводородах колеблется в районе значений  $10^5\text{--}10^6 \text{ л/моль с}$  [21], лимитирующей стадией реакции является образование промежуточного комплекса, последующие трансформации которого на скорость первично-го процесса не влияют. Реакция высокоселективна, поскольку соседние функциональные группы атакуемой молекулы реагируют с озоном с гораздо меньшими скоростями. Как пример можно привести реакцию озона с вторичной связью  $\text{C}-\text{H}$ :



В зависимости от строения углеводорода константа скорости ее реакции с озоном меняется от 0.01 до 0.6 л/моль с [16, 19].

### Реакционная способность связей $\text{C}=\text{C}$ в макроцепях

Особенности строения высокомолекулярных соединений, в первую очередь высокая вязкость их растворов, создают большие экспериментальные трудности для количественных оценок скорости реакций озона с различными функциональными группами в их макроцепях. Вероятно, поэтому в литературе мало данных о скорости таких реакций [22–25]. Наши собственные наблюдения показали, что общие закономерности реакции озона со связями  $\text{C}=\text{C}$  в макромолекулах сохраняются, однако константа скорости реакции уменьшается в  $\sim 3$  раза по сравнению с низкомолекулярным аналогом [16, с. 244]. Другие функциональные группы макроцепей показывают такое же уменьшение скорости (таблица). Эти наблюдения противоречат имеющему широкое распространение принципу Флори об эквивалентной реакционной способности функциональных групп высокомолекулярных соединений и их низкомолекулярных аналогов [26] и могут служить еще одним аргументом в пользу пересмотра справедливости упомянутого принципа.

### Влияние природы заместителя на реакционную способность связей $\text{C}=\text{C}$ по отношению к озону

Современные полимерные материалы имеют в своих цепях довольно разнообразные фрагменты, в том числе и содержащие связи  $\text{C}=\text{C}$  с различными заместителями. Так, например, в полизопрене связь  $\text{C}=\text{C}$  имеет метильную группу в качестве заместителя, полихлоропрене – атом хлора. Природа заместителей существенно влияет на кинетику и механизм реакций озона с двойными связями. Закономерности такого влияния достаточно хорошо исследованы для низкомолекулярных алканов [21]. Скорость реакции зависит от индукционной константы заместителя и описывается уравнениями Тафта и Гамметта. Нами были определены значения констант скорости реакции связей  $\text{C}=\text{C}$  с озоном в растворе  $\text{CCl}_4$ ; их значения приведены в таблице. Представленные результаты показывают, что закономерности, найденные для низкомолекулярных алканов,

Константы скорости  $k$  реакций озона с макромолекулами различного строения и их низкомолекулярными аналогами ( $\text{CCl}_4$ , 293 К)

Соединение	ММ	$c \times 10^5$ , моль/л		$k$ , л/моль с
		субстрата	озона	
Полихлоропрен	$8 \times 10^5$	1.11	0.6	$(4.2 \pm 1.0) \times 10^3$
2-Бромпропен	121	2.1	0.72	$(2.8 \pm 0.5) \times 10^3$
Полибутадиен	$2.3 \times 10^5$	0.83	0.66	$(6.0 \pm 1.0) \times 10^4$
Циклододекатриен-1,5,9	138	1.00	0.57	$(3.5 \pm 1.0) \times 10^5$
Блок-сополимер бутадиена со стиролом	$8 \times 10^4$	1.3	0.66	$(6 \pm 1) \times 10^4$
Гутанерча ( <i>транс</i> -полиизопрено)	$3 \times 10^4$	0.54	0.55	$(2.7 \pm 0.5) \times 10^5$
Натуральний каучук ( <i>цикло</i> -полиизопрено)	$9.56 \times 10^5$	0.261	0.528	$(4.4 \pm 1) \times 10^5$
2-Метилпентен-2	84.16	0.38	0.677	$(3.5 \pm 1) \times 10^5$
Сквален	410	0.238	0.786	$(7.5 \pm 1.5) \times 10^5$
Полистирол*	$5 \times 10^5$	5.0	6.9	0.3
Изопропилбензол*	120	1.0	6.0	0.6
Полизобутилен**	$1.7 \times 10^5$	170	6.0	0.02
Циклогексан**	78	214	8.0	0.03

\* Значения констант скоростей даны в расчете на одиночную третичную связь C—H и \*\* в расчете на одиночную вторичную связь C—H.

по-видимому, справедливы и для высокомолекулярных соединений. Действительно, при сопоставлении констант скорости реакций макромолекул полизопрена и полихлоропрена (ПХП) видно, что при замене метильного заместителя при двойной связи, который имеет электронодонорную природу, на электроотрицательный атом хлора скорость реакции уменьшается более чем в 10 раз. Различие в реакционной способности двойных связей ПИ и ПХП весьма существенно оказывается на многих свойствах макромолекул и материалов из них. В частности, озостойкость ПХП-резин в десятки раз выше, чем у полизопреновых или полибутадиеновых [16].

#### Особенности кинетики реакций сопряженных и разделенных связей C—C с озоном

Двойные связи в макромолекулах, если они есть, могут быть изолированными и сопряженными. Изолированные двойные связи присутствуют в полизопрено и других полидиенах, в ПС, хлорвиниле и прочих виниловых полимерах в виде концевой функциональной группы [27]. Сопряженные двойные связи присутствуют в полимерах специального назначения, например в полиацетилене [28], карбиноидах [29], или образуются в результате модификации макроцепей [30]. Кинетика реакции озона с сопряженными связями C=C довольно ча-

сто имеет четко выраженный ступенчатый характер [31]. Сказанное можно проиллюстрировать данными рис. 1, на котором представлена кинетика поглощения озона дивинилбензолом (ДВБ). В ДВБ двойные связи разделены ароматическим ядром, которое является достаточно хорошим провод-

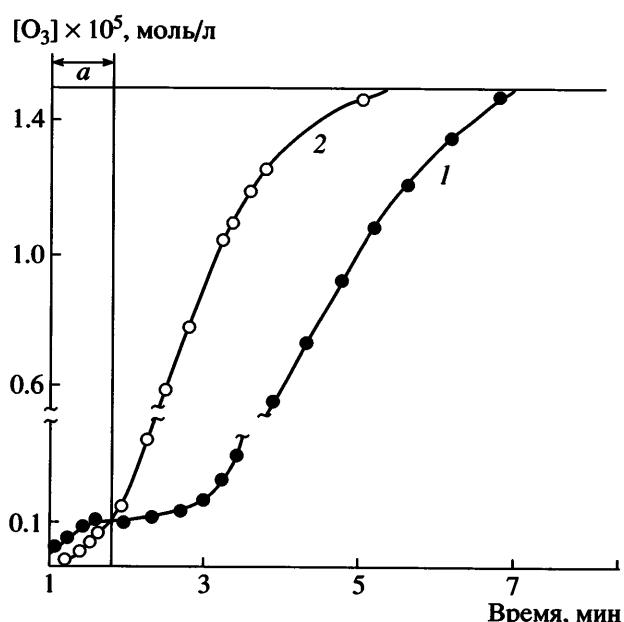
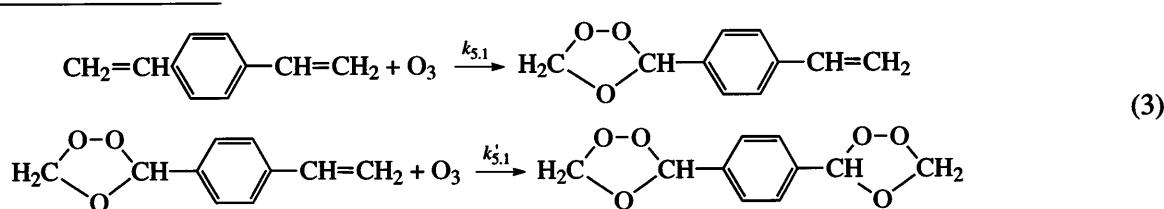


Рис. 1. Зависимость концентрации озона на выходе из реактора от времени для ДВБ (1) и стирола (2). Начальная концентрация ДВБ и стирола  $10^{-4}$  моль/л; область "a" соответствует присоединению 0.5 эквивалентов  $\text{O}_3$ .

ником индукционного эффекта. При первичной атаке молекулы ДВБ озоном каждая из его связей C=C легко присоединяет озон и превращается при этом из электронодонорной группы

C=C в электроноакцепторную озонидную, которая немедленно резко уменьшает реакционную способность смежной и еще не успевшей прореагировать связи C=C ( $k_{5,1} = \sim 5k'_{5,1}$ ):



Замедление скорости реакции отражается в виде ступеньки на кривой поглощения на рис. 1. Видно, что она характерна для ДВБ, но отсутствует у моноолефина – стирола.

## ТЕХНИКА АНАЛИЗА ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ЕЕ СОВРЕМЕННОМ ВИДЕ

### *Химические и физико-химические методы*

Высокая реакционная способность связей C=C создала предпосылки к применению многих реагентов для анализа непредельности различных соединений. Так, описаны методы, использующие реакции групп C=C с сульфенилхлоридами [32], нитратом иодония [33], ацетоксипроизводными ртути (II) [34, 35], молекулярным хлором [15], иодом [36], ICl, IBr [37]. Довольно широко распространен метод определения непредельности титрованием бромом или его бромидным комплексом (Br<sub>2</sub>/HBr) [38, 39]. В числе физико-химических методов следует упомянуть получившие довольно широкое распространение УФ- и ИК-спектроскопические [12], газохроматографические [13], ПМР-спектроскопические [14] и радиохимические [15] методы. Ниже несколько подробнее рассмотрен метод ИК-спектроскопии [12, 40]. Надо отметить, что сама двойная связь неактивна в ИК-спектрах. Все измерения основаны на поглощении ИК-излучения, обусловленном деформационными колебаниями связей C–H, непосредственно при атомах углерода при группе C=C. Справедливость сказанного подтверждает отсутствие полос поглощения связей C=C в полностью замещенных алкенах R<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub>. Природа соседних заместителей довольно заметно влияет на частоту характеристических колебаний [12], что позволяет судить о типах двойных связей в

макромолекулах. Так, длина волны в максимуме поглощения  $\lambda$  составляет 11 мкм для концевой группы RCH=CH<sub>2</sub>; 11.2, 10.4, 11.9–12.7 и 14.4 для групп RRC=CH<sub>2</sub>, RCH=CHR' (*транс*), RCH=CHR, RCH=CHR' (*цик*) соответственно. Судя по смещениям в  $\lambda$ , метод ИК-спектроскопии в ближней ИК-области хорошо подходит для анализа различных типов ненасыщенности [41]. Он позволяет избирательно определять как общее количество групп C=C, так и избирательно вицинальные группы R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, концевые метиленовые, *цик*- и *транс*-двойные связи. В числе недостатков метода следует упомянуть относительно низкую чувствительность (0.5%), трудность работы с непрозрачными и наполненными объектами, высокую относительную ошибку в случаях малого количества двойных связей в макромолекулах (6–15%), которые, как правило, наиболее интересны.

### *Методика озонирования*

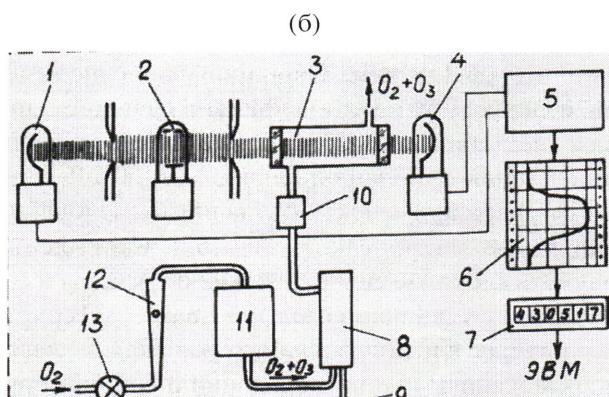
Большинства указанных выше недостатков не имеет методика, основанная на использовании особенностей реакций озона со связями C=C [16, 42]. В своем наиболее эффективном варианте методика состоит из растворения навески полимера в CCl<sub>4</sub> или другом растворителе, инертном по отношению к озону, помещении порции раствора в реактор барботажного типа и пропускании через раствор потока озонсодержащего газа (обычно кислород или воздух) с регистрацией времени появления озона на выходе из реактора. Скорость присоединения озона к связям C=C столь велика, что при их наличии в системе в миллионных долях озон в газовом потоке на выходе практически отсутствует, при их исчерпании мгновенно появляется. Регистрировать озон в газовом потоке мож-

но разными способами, благодаря тепловым эффектам при его катализитическом разложении [43], склонности активно реагировать с водными растворами KI [44] и наличию у него большого числа интенсивных полос поглощения в УФ-, видимой и ИК-областях спектра [16, 43].

*Прибор “Анализатор двойных связей”  
в аналитической практике*

Упомянутая выше оптическая активность молекулы озона создала предпосылки к его использованию в качестве реагента на связь C=C в макромолекулах. Наиболее удобной полосой собственного поглощения молекулы озона оказалась полоса  $\lambda = 253\text{--}256$  нм, экстинкция озона которой достаточно велика; для данной области имеются доступные источники излучения, включая ртутные лампы низкого давления, дающие узкую линию при  $\lambda = 253.7$  нм. В аналитических методиках, использующих индиго и другие красители, окрашенный детектор на озон находился в растворе анализируемого объекта [44, 45]. В процессе анализа реагент-детектор также реагировал с озоном. Этоискажало результат и снижало чувствительность метода. Переход на использование озона в качестве детектора собственного присоединения устранило перечисленные недостатки.

Дополнительный выигрыш в эффективности метода был получен после перевода измерений концентрации озона из раствора в газовую фазу над раствором [2, 46]. Это создало предпосылки для анализа окрашенных и непрозрачных систем и позволило использовать в качестве инертного к озону растворителя  $\text{CCl}_4$ , непрозрачного в области 254 нм [46], позволило исследовать поглощение озона тонкими полимерными пленками [47, 48] и поверхностью твердых тел [49]. Совмещение отмеченных позитивных черт методики в единый ансамбль, сделанное совместно лабораторией Н.М. Чиркова и конструкторским бюро ИХФ, привело к оформлению ее в прибор, названный впоследствии анализатором двойных связей [2, 16]. Схема прибора и его внешний вид в современном исполнении приведены на рис. 2. Прибор обладает большим спектром возможностей. Малое время анализа (4–6 мин), высокая чувствительность (минимальное видимое количество  $\sim 10^{-9}$  моля) и способность анализировать непрозрачные и окрашенные вещества делают его



**Рис. 2.** Внешний вид анализатора двойных связей (а) и его принципиальная схема (б). 1, 4 – приемники света, 2 – ртутная лампа, 3 – оптическая кювета, 5–7 – система приема и записи электрического сигнала, 8 – барботажный реактор-смеситель, 9 – отбор пробы из раствора, 10 – сепаратор, 11 – генератор озона, 12 – ротаметр, 13 – регулировочный вентиль.

весома привлекательным инструментом в научных исследованиях и в практике заводских лабораторий [50].

**РЕАКЦИИ ОЗОНА В ИССЛЕДОВАНИИ  
МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ  
И ТРАНСФОРМАЦИИ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

История исследования реакций озона, особенно с группами C=C, тесно связана с историей макромолекулярной химии. В начале XX века озон использовали как химический “нож” для разрезания макромолекул натурального каучука на эле-

ментарные фрагменты с целью установления его строения [51, 52]. Затем химики и инженеры искали способы защиты изделий из резины от действия атмосферного озона, ничтожное количество которого быстро выводило из строя шины автомобилей [53], электропроводку [52, с. 547; 54], медицинские и бытовые изделия [55]. В настоящее время озон все чаще используют как химический и аналитический реагент, создающий новые возможности для раскрытия и реализации полезных свойств макромолекул [56]. В частности, известную давно способность озона разрезать длинные цепи эластомеров на короткие фрагменты оказалось возможным использовать для получения порошков мелкодисперсных резиновых вулканизатов [57]. Известно довольно много успешных опытов по получению бифункциональных олигомеров путем полного или частичного озонирования диеновых полимеров и сополимеров [58, 59]. Озонирование сополимеров, содержащих циклоолефины в главной цепи, позволяет синтезировать полимеры с повышенной адгезией или гидрофильностью [60]. Расширяется сфера применения озона для исследований механизмов макрореакций [61, 62]. Стремление получать сложные синтетические полимеры и сополимеры с улучшенными свойствами [63] сохраняет интерес к использованию озона для исследования механизмов полимеризации и сополимеризации.

#### *“Голова-к-хвосту” или беспорядок [62, 64, 65]*

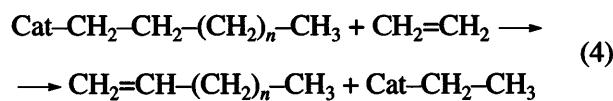
Многие мономеры в процессе полимеризации могут соединяться в определенном порядке, например, “голова-к-хвосту” или “голова-к-голове”, но могут присоединяться и хаотично. Исследование порядка присоединения важно прежде всего для оптимизации физических свойств полимеров, например, способности к кристаллизации. Сказанное особенно актуально для диеновых полимеров, поскольку долгое время наука старалась воспроизвести НК в лабораториях и разбиралась в причинах неудач. Озонирование оказалось весьма полезным в этой связи. Озонирование растворов НК с последующим восстановлением озонидов цинковой пылью и анализом продуктов показало, что в НК молекулы изопрена соединены в строгом порядке, с соблюдением присоединения “голова-к-хвосту” и в *цис*-положении звена. В то же время на ранних стади-

ях получения синтетического полизопрена в полимерных цепях преобладало хаотическое присоединение. Было понятно, что разница в реакционной способности у замещенного и незамещенного атомов углерода при двойной связи невелика. Ее в состоянии использовать ферментные системы гевеи, но грубые технологии радикальной полимеризации ее нивелируют. Поиск новых, более тонких методов, оказался успешным, и в 60-е годы XX века были созданы каталитические системы, позволившие получить стереорегулярный полимер, близкий к НК по строению макроцепей.

Сильная деформация электронной системы диеновых мономеров, например введение в молекулу полярных заместителей, дает возможность синтезировать регулярные макромолекулы более простыми способами. Так, замещение атома водорода при одной из двойных связей в бутадиене на хлор приводит к получению полимера, макромолекулы которого соединены преимущественно в положении “голова-к-хвосту”. Это было доказано с помощью озонирования [65]. Оно позволило установить, что радикальная полимеризация изопрена приводит к полимеру с хаотическим порядком соединения звеньев, а бутадиена — к заметному содержанию 1,2-винилиденовых фрагментов [64].

#### *Передача цепи*

Получение длинных макромолекул путем радикальной или каталитической полимеризации предполагает, что акты роста цепи происходят на много порядков быстрее, чем реакции ее обрыва или передачи. Обычно в реакциях передачи цепи при каталитической полимеризации на концах макромолекул образуются концевые двойные связи за счет вытеснения растущей цепи молекулой мономера:



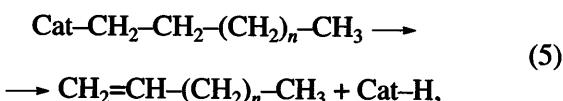
Поэтому число макромолекул в системе довольно точно соответствует числу двойных связей, найденных при анализе. Количество концевых связей  $\text{C}=\text{C}$  очень удобно определять озонированием [66, 67]. Ценные сведения о наличии или отсутствии реакций передачи цепи в реакциях полимеризации простых виниловых соединений, когда

в реакциях участвуют не концевые, а серединные фрагменты цепи, можно получить, используя способность озона фрагментировать макроцепи. В этих случаях акт передачи приводит к образованию связей C=C в сегментах цепи, удаленных от ее концов. Озонирование с последующим разложением озонидов и анализом продуктов деструкции с помощью гель-хроматографии или иными методами позволяет количественно оценить долю таких реакций [68]. Полимеризация пропилена сопровождается образованием макромолекул различной стереоконфигурации. В зависимости от условий полимеризации, в первую очередь типа каталитической системы, полученный полимер может быть преимущественно изотактическим, синдиотактическим, гемизотактическим, стереоблоковым, атактическим [63, 69]. Атактический ПП, синтезированный на катализаторах Циглера–Натта, содержит довольно много внутренних связей C=C, которые обеспечивают ему повышенные сегментальную подвижность и растворимость. С целью проверки этого утверждения еще в 1967 г. в лаборатории Н.М. Чиркова из полимерной массы после проведения каталитической полимеризации была извлечена фракция атактического ПП и обработана озоном в условиях, когда насыщенные фрагменты не реагировали с озоном, а непредельные были полностью разрушены.

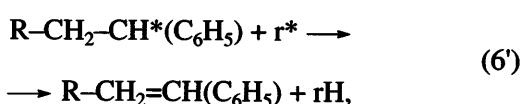
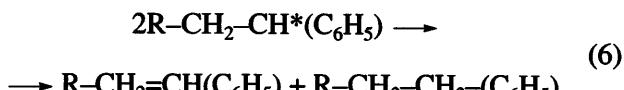
Затем были измерены ММ озонированного и исходного образцов. Оказалось, что после селективного озонирования ММ уменьшилась в 3 раза; это указывало на образование внутренних групп C=C, примерно три единицы на каждую цепь.

#### *Механизм обрыва [70, 71]*

Попутно с поиском внутренних двойных связей в макромолекулах озонирование дает ценную информацию о преобладающих механизмах обрыва, особенно если речь идет о высокомолекулярных полимерах. Реакция обрыва в каталитических процессах наиболее часто происходит по механизму гидридного переноса



в то время как в радикальных процессах – за счет реакций диспропорционирования:



где r\* – активный низкомолекулярный радикал, по большей части образующийся при распаде инициатора. В реакции (5) все цепи имеют на конце двойную связь. Протекание реакции (6) сопровождается образованием групп C=C в половине макроцепей, в то время как преобладание реакции (6') приводит к группе C=C в каждой цепи (низкомолекулярный фрагмент в расчет не берется). Опыт показывает, что большинство макромолекул, полученных радикальной полимеризацией (ПММА, ПВХ, ПС), имеют концевые связи C=C.

В случае, когда ММ невелика  $(1-50) \times 10^3$ , информацию о природе и количестве связей C=C можно получить с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии [72]. Когда  $M > (25-30) \times 10^3$ , чувствительности спектрометров как правило не хватает, и озонирование оказывается наиболее приемлемым методом исследования. В частности, анализ местоположения и количества групп C=C в образцах полизобутилена и ПП позволяет определить  $M_n$  не хуже, чем это разрешают сделать указанные методики [68].

#### *Конформации цепей*

В некоторых случаях, исследуя реакции озона со связями C=C основной цепи макромолекулы, получают ценную информацию о конформации ее сегментов, наличии или отсутствии стерических и иных напряжений [73, 74]. В работах [75, 76] описан случай, когда надо было различить два варианта конформации цепи полифенилацетилена: спираль или длинные копланарные блоки с сильным скручиванием фрагментов между ними. Выше упоминалось, что сопряженные двойные связи имеют явные особенности в кинетике реакции по сравнению с несопряженными. В случае полифенилацетилена в качестве несопряженных могли выступать связи C=C в скрученных фрагментах. Исследование кинетики присоединения озона к связям C=C показало их полную эквивалентность в интервале 0.1–98% превращения. Это

свидетельствовало о преимущественно спиральной конформации цепи.

### *Оценки наличия заместителя при связи C=C в макроцепях и его природы по кинетике реакции C=C + O<sub>3</sub>*

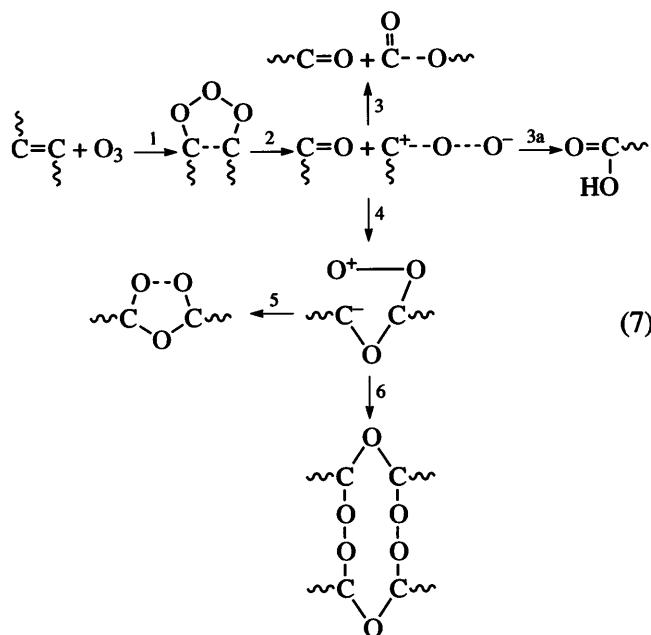
При исследовании новых полимеров или модификации известных довольно часто возникает вопрос о наличии и природе заместителей при двойных связях макроцепи. Один из таких случаев рассмотрен в работе [61]. Хлорирование полизопренов сопровождается получением новых продуктов, обладающих рядом свойств, которыми исходный полизопрен не обладал. В частности, глубокое хлорирование дает пленкообразующий материал для упаковки пищевых продуктов. При хлорировании полизопрена хлор может присоединяться к связи C=C, замещать атом H в  $\alpha$ -положении к C=C или реагировать по обоим механизмам одновременно. Присоединение хлора уменьшает общее число двойных связей, замещение H снижает реакционную способность замещенных C=C. Обработка озоном образцов хлорированных ПИ позволила установить вклад обоих маршрутов реакции в суммарный процесс и помочь выбрать оптимальные условия для хлорирования.

### *Инициирование процессов деструкции*

Озон вызывает эффективную деградацию макромолекул, особенно в растворах или в напряженном состоянии [77, 78]. Число разрывов цепи может быть равным числу поглощенных молекул озона, но обычно заметно меньше [79]. Столь эффективная деградация обусловлена спецификой механизма реакции озона со связями C=C, в котором в одной из промежуточных стадий происходит разделение макромолекулы на два фрагмента, как это было показано на схеме (1).

Дальнейшее поведение фрагментов зависит от многих привходящих факторов. Они могут за время жизни "клетки" изменить взаимную ориентацию поворотом на 180° и соединиться вновь, образовав триоксолановое кольцо, или раздвинуться за счет трансляций. В первом случае целостность цепи сохранится, во втором трансляция приведет к разрыву цепи. Любопытно, но рассмотрение особенностей реакционной схемы показывает, что при некоторых условиях вместо де-

градации макромолекул может иметь место их спшивка:



Разрыв макромолекул происходит в случаях, когда изомеризация биполярного иона протекает быстрее, чем его последующее соединение с карбонильным фрагментом, образовавшимся в паре с ионом (маршрут реакции 1–2–3). Если изомеризация идет медленно, то может иметь место либо формирование триоксоланового цикла (маршрут 1–2–4–5), тогда целостность цепи макромолекулы сохраняется, либо образование полимерного озонида (маршрут 1–2–4–6) с возникновением межмолекулярных спшивок. Экспериментально это было показано в работе [80]. Оказалось, что достаточно затормозить изомеризацию биполярного иона, понижая температуру реакции, или повысить его текущую концентрацию, увеличивая скорость подачи озона в реактор, чтобы падение вязкости сменилось ее ростом.

### *Озонное растрескивание эластомеров*

Рассмотренная выше деградация макромолекул под действием озона находит свое визуальное воплощение в растрескивании поверхности вулканизованных резин под действием атмосферного озона [81, 82]. Растрескивание особенно заметно в областях наибольшей концентрации локальных растягивающих усилий [81]. Несмотря на крайне малые концентрации озона в атмосфере (порядка 10<sup>-7</sup> моль/л), ущерб от озонного растрес-

кивания изделий из эластомеров весьма велик. Для защиты от него были разработаны специальные добавки (антиозонанты), в основном производные *n*-фенилендиамина, которые уменьшили остроту проблемы, но не решили ее полностью [83]. Озонное растрескивание является редким видимым проявлением деталей элементарного химического акта, протекающего в молекулярном масштабе, наподобие следа из парового конденсата в камере Вильсона, отмечающего траекторию полета вновь рожденной частицы.

### *Формирование концевых групп*

Реакции озона с макромолекулами помимо их деструкции и спшивания оставляют в местах атаки цепи набор функциональных групп. Механизм их образования представлен на схеме (7). Согласно схеме, реакции (3) и (3а) приводят к образованию карбонильных, карбоксильных и эфирных концевых групп; реакция (5) – триоксоланового цикла (нормальный озонид); реакция (6) – полимерного озонида и спивке соседних макромолекул. Состав этих групп различен и зависит от природы заместителей при связи C=C. Он наиболее прост в случае полибутадиенов [16], когда в составе продуктов присутствуют концевые альдегид и кислота примерно в равном количестве. Проведение реакции озонирования в присутствии активных добавок (спирты, амины) позволяет получить концевые группы иной природы (эфиры, гидропероксиды, амиды) [84]. Ввиду высокой специфичности реакции озона со связью C=C выход функциональных групп в расчете на прореагировавший озон почти количественный, и это создает предпосылки для синтеза бифункциональных олигомеров с рекордной степенью бифункциональности [84, 85], что очень важно для последующего использования таких олигомеров в реакциях поликонденсации. В работе [40] предложено функционализировать сополимер этилен-пропилен-5-этилиден-2-норборнен озоном с содержанием карбоксильных и альдегидных групп до  $10^{-2}$  моль/г. Эластомеры, приготовленные из такого полимера, могут обладать комплексом новых свойств, например повышенной клейкостью и адгезией, которых так не хватает исходному сополимеру [86].

## БИООБЪЕКТЫ КАК НОВОЕ ПОЛЕ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Попытки использовать озон в медицинской практике предпринимались неоднократно и довольно успешно [87–89]. Особенное развитие данное направление получило в последние четверть века в том числе и в России [90, 91]. В этой связи нельзя не упомянуть, что активные попытки найти пути использования озона в медицине в конце 60-х годов предпринимали Н.М. Чирков и его коллеги. В то время Институт химической физики АН СССР активно работал над созданием искусственного сердца. Разрабатывались различные конструкции сердечных клапанов, отрабатывались гидродинамические модели кровообращения, озон стали использовать для анализа состава крови, содержания непредельных соединений в ее компонентах. Попутно возникали вопросы влияния продуктов озонирования на вязкость крови, ее склонность к пенообразованию и ряд других. Позже эти работы органически влились в разные медицинские аспекты использования озона, часть из которых описана ниже.

### *Анализ крови и иных субстанций в биохимических исследованиях*

Сильная окрашенность крови и высокое содержание легко окисляющихся примесей создают существенные помехи при определении содержания непредельных соединений в крови и ее фракциях. В то же время медикам очень нужна такая информация, и притом в больших количествах. Поэтому озонирование, особенно в приборном исполнении, довольно быстро нашло применение в медицинской практике [92]. Оно помогло провести оценку ненасыщенности липидов крови у раковых больных [93]; оказалось полезным при исследовании влияния химиотерапии на изменения в составе фосфолипидов плазмы и эритроцитов у больных раком молочной железы [94]; позволило эффективно диагностировать вероятность наступления ожогового шока на 3–5 ч раньше, чем с помощью существовавших методик [95].

В НИИ лазерной хирургии МЗ СССР использовали контроль за содержанием двойных связей в плазме крови с помощью анализатора двойных связей при лечении различных гнойно-воспалительных заболеваний [96].

В настоящее время большой интерес вызывают исследования соотношений липопротеидов низкой и высокой плотности как одного из важных факторов здоровья [97]. Полезную роль в этих исследованиях может сыграть озон, если проводить комплексную оценку его расхода на присоединение и прирост образующихся перекисных продуктов [98, 99].

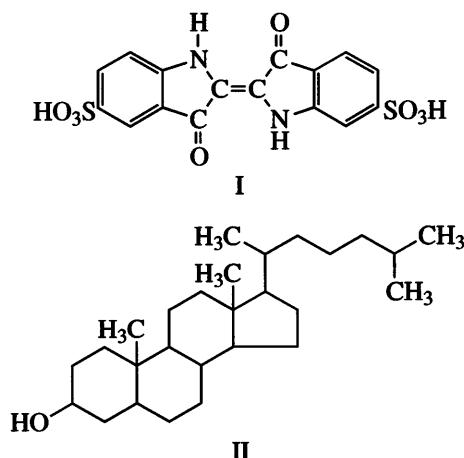
Исследование процессов, обусловливающих возникновение и протекание болезни Альцгеймера, показало, что заметную роль в них играют окислительные повреждения мембран клеток мозга [100]. Параллельно отмечено резкое возрастание суммарной ненасыщенности липидов крови. Получить эти результаты, учитывая малые размеры объектов, позволили сверхчувствительные методы анализа ненасыщенности мембран и липидов с помощью озона [101]. Данный метод показал себя с наилучшей стороны и в исследовании других процессов, протекающих с окислительными изменениями клеточных мембран [102].

Еще в 30-х годах XX века врачи обнаружили, что продукты реакции озона с кровью биологически активны [90, 91]. Если у пациента отобрать из вены шприцем 10–50 мл крови, частично ее прооzoneировать и вернуть обратно, то общее самочувствие больного заметно улучшается. Серия из пяти–восьми инъекций вызывает стойкие лечебные эффекты при лечении многих инфекционных и возрастных заболеваний, болезней обмена веществ [90].

#### *Новые гипотезы о выработке озона нейтрофилами*

Иногда системы озон–биологические субстанции становятся объектом сенсаций, будоражащих научные сообщества. Одной из таких горячих новостей стала серия статей в “Science” и других влиятельных журналах, опубликованных международной группой исследователей и посвященных открытию способности нейтрофилов человека вырабатывать озон для разрушения инородных тел и патогенов [103]. Способность организмов защищаться от инородных тел, вирусов, микробов различными способами хорошо известна. Предполагается, что некоторые специализированные клетки организма, в частности, нейтрофилы, способны вырабатывать крайне

агрессивные вещества, такие как  $\text{H}_2\text{O}_2$ , супероксидный ион и  $\text{HO}_3^{\cdot}$  для уничтожения нежелательных инвайдеров [104]. До сих пор не вполне ясно, как клетки-хозяева атакуют врагов, сохраняя при этом свою целостность, и каким набором активных частиц они пользуются. В упомянутых выше исследованиях в качестве маркеров на озон были использованы в системах *in vitro* индиго (I), а в системах *in vivo* – холестеролы самого организма (II):



Опубликованных данных недостаточно для признания правомерности самой идеи, но она интересна, поскольку позволяет рассматривать озон как важный фактор работы иммунной системы человека.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пебалк В.В., Позняк Т.И., Гербич В.И., Лисицын Д.М. // Каучук и резина. 1972. № 8. С. 51.
2. Бражников Е.М., Лисицын Д.М., Пебалк В.В., Разумовский С.Д., Руссиян Е.К., Шаломеев А.С., Чирков Н.М. А. с. 257125 СССР. 1969.
3. Бражников Е.М., Гербич В.И., Кринский И.В., Лисицын Д.М., Москвин В.Ф., Разумовский С.Д., Руссиян Е.К., Трубников Г.Р., Черных В.И., Чирков Н.М., Шаломеев А.С. А. с. 361430 СССР. 1972.
4. Бельчар Р. Субмикрометоды анализа органических веществ. М.: Мир, 1968.
5. Moss S., Zweifel H. // Polym. Degrad. Stab. 1989. V. 25. P. 217.
6. Fritz J.S., Wood G.E. // Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 134.
7. Beroza M., Sarmienta R. // Anal. Chem. 1966. V. 38. P. 1042.
8. Miller J.W., De Ford D.D. // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 134.

9. *Lutnaes B.F., Bruas L., Kildahl-Andersen G., Krane J., Liaaen-Jensen S.* // *Org. Biomol. Chem.* 2003. V. 1. № 22. P. 4064.
10. *Sweetser P.B., Bricker C.T.* // *Anal. Chem.* 1952. V. 24. P. 1107.
11. *Privett O.S.* // *Progress in Chemistry of Fats and other Lipids*/Ed. by R.T. Holman. New York: Pergamon Press, 1966. V. IX. Pt. I. P. 91.
12. *Saier E.L., Pozejsky A., Coggeshal N.D.* // *Anal. Chem.* 1954. V. 26. P. 1258.
13. *Nickell E.C., Privett O.S.* // *Lipids.* 1966. V. 1. P. 166.
14. *Stehling F.S., Bartz K.W.* // *Anal. Chem.* 1966. V. 38. P. 1467.
15. *McNeil I.C.* // *Polymer.* 1963. V. 4. P. 15.
16. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Реакции озона с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 146.
17. Разумовский С.Д. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 12. С. 2344.
18. Разумовский С.Д., Булгаков Р.Г., Невядовский Е.Ю. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 2. С. 1.
19. Разумовский С.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 12. С. 2391.
20. Razumovskii S.D., Yurjev Yu.N. // *Tetrahedron Lett.* 1967. № 4690. P. 3939.
21. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. // Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 464.
22. Гатаулин Р.Ф., Абдуллин М.И. // Исследования в области химии высокомолекулярных соединений и нефтехимии. Уфа: Башкирский филиал АН СССР, 1970. С. 70.
23. Разумовский С.Д., Реутова Л.И., Ниазашвили Г.Я., Туторский И.А., Заиков Г.Е. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 5. С. 1127.
24. Разумовский С.Д., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 4. С. 803.
25. Ivan G., Giurginica M. // *Polym. Degrad. Stab.* 1998. V. 62. P. 441.
26. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
27. Северова Н.Н., Гольденберг А.Л., Андреева И.Н., Ерофеев Б.В. // Изв. АН БССР. 1975. № 3. С. 5.
28. Cataldo F. // *Polym. Degrad. Stab.* 1998. V. 60. P. 223.
29. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 656.
30. Гатауллин Р.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР, 1978.
31. Razumovskii S.D., Zaikov G.E. Ozone and its Reactions with Organic Compounds. Amsterdam; Oxford: Elsevier, 1984. P. 107.
32. Mueller W., Butler P.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 2075.
33. Diner U.E., Lowen J.W. // *Chem. Commun.* 1973. P. 333.
34. Campbell D.R. // *Microchem. J.* 1968. V. 13. P. 630.
35. Campbell D.R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1970. V. 14. P. 847.
36. Long D.R., Neuzil R.W. // *Anal. Chem.* 1955. V. 27. P. 1110.
37. Siggia S. Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. New York: Wiley, 1963. P. 316.
38. Sweetser P.B., Bricker C.E. // *Anal. Chem.* 1952. V. 24. P. 1107.
39. Fritz J.S., Wood D.D. // *Anal. Chem.* 1968. V. 40. P. 134.
40. Мешкова И.П., Гринев В.Г., Киселева Е.В., Распопов Л.Н., Куэнцов С.П., Удовенко А.И., Щеголихин А.Н., Ладыгина Т.А., Новокшонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1905.
41. Goddy R.F. // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. P. 1790.
42. Позняк Т.И., Лисицын Д.М., Новиков Д.Д., Берлин Ал.Ал., Дьячковский Ф.С., Прочухан Ю.А., Санголов Ю.А., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1424.
43. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: МГУ, 1998. С. 140.
44. Goates S.R., Bradshaw J.S., Hangelson N.F. // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. № 9. P. 1690.
45. Horvath M., Bilitzky L.B., Huttner J. Ozone. Budapest: Academai Kiado, 1985.
46. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. А. с. 601600 СССР // Б.И. 1978. № 13.
47. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2095.
48. Алексеева О.В., Константинова М.Л., Разумовский С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 10. С. 1770.
49. Razumovskii S.D., Gorshenev V.N., Kovarskii A.L., Kuznetsov A.M., Shchegolykhin A.N. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2007. V. 15. № 1. P. 53.
50. Double Bonds Analyser Reduces Analysis Time and Increases Sensitivity // Soviet Instruments and Scientific Devices Editorials/advertisements. 1979. V. 3. № 1. P. 42.
51. Harries C.D. Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten. Berlin, 1919.
52. Марвелл К.С., Баумгартен Г.Е. // Синтетический каучук / Под ред. Г.С. Уитби, К.К. Девис, Р.Ф. Данбрук. Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1957. С. 272.
53. Brydson J.A. Rubber Chemistry. London: Appl. Sci. Publ., 1978.

54. Фомин В.Ф., Койков С.Н., Циклин А.Н. // Сб. Ионизационное старение, короностойкость и методы испытания высоковольтной изоляции. М.: Изд-во ЦНИИ технологии электронной промышленности, 1963. С. 36.
55. Маврина Р.М., Ангерт Л.Г. // Повышение озоно-и атмосферостойкости резиновых изделий с помощью защитных восков. Обзор ЦНИИТЭНефтехим. Сер. Пр-во РТИ и АТИ. М., 1983.
56. Кефели А.А., Разумовский С.Д., Заиков Г.Е., Синцова Л.Д., Дереза Т.А., Воробьев Ю.А. А. с. 569176 СССР. 1977.
57. Danschikov E., Luchnik I., Ryazanov A., Chuiko S. Pat. 5, 492, 657 USA. 1996.
58. Зарипов И.Г., Береснев В.В., Кирпичников П.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2228.
59. Weider R., Scholl T., Koler B., Jansen B. Pat. 5, 484, 857 USA. 1996.
60. Разумовский С.Д., Аначков М.П., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 336.
61. Кофман В.Л., Подмастерьев В.В., Разумовский С.Д., Кренцель Л.Б., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1103.
62. Miller G.H. // Angew. Macromol. Chem. 1978. В. 74. С. 165.
63. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 57.
64. Якубчик А.И., Васильев А.А., Жабина В.М. // Журн. прикл. химии. 1944. Т. 17. № 1. С. 107.
65. Клебанский А.Л., Чевычалова К.К. // Журн. прикл. химии. 1947. Т. 17. С. 941.
66. Мешкова И.Н., Ладыгина Т.А., Ушакова Т.М., Новокшионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1310.
67. Ушакова Т.М., Лысова М.В., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Киселева Е.В., Новокшионова Л.А., Любимцев А.Л., Дыбов А.В. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 2006.
68. Позняк Т.И., Лисицын Д. М., Новиков Д.Д., Берлин А.Л.Ал., Дьячковский Ф.С., Прочухан Ю.А., Санголов Ю.А., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1424.
69. Аладышев А.М., Гаврилов Ю.А., Товмасян Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 672.
70. Архипова З.В., Григорьев В.А., Веселовская Е.В., Андреева И.Н., Семенова А.С., Северова Н.Н., Шагилова А.В. Полиэтилен низкого давления: научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия, 1980. С. 156.
71. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1966. С. 96.
72. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений./Под ред. С. Ситтига. М.: Мир, 1974. С. 205.
73. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2049.
74. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. С. 219.
75. Разумовский С.Д., Банцырев Г.И., Черкашин М.И. // Изв. АН СССР. 1969. № 6. С. 1396.
76. Разумовский С.Д., Банцырев Г.И., Черкашин М.И., Заиков Г.Е., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 211.
77. Разумовский С.Д., Аначков М.П., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 94.
78. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 29. № 10. С. 2095.
79. Anachkov M.P., Rakovsky S.K., Razumovskii S.D. // Int. J. Polym. Mater. 1990. V. 13. P. 85.
80. Разумовский С.Д., Аначков М.П., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 336.
81. Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980.
82. Razumovskii S.D., Zaikov G.E. // Development in Polymer Stabilisation/Ed. by G. Scott. Cambridge: Appl. Sci. Publ., 1983. Ch. 6. P. 239.
83. Cataldo F. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 72. № 2. P. 287.
84. Береснев В.В. Дис. ... д-ра техн. наук. Казань: Казанский химико-технологический ин-т, 1987.
85. Rehein R.A., Ingham J.D. // Polymer. 1975. V. 16. № 11. 794.
86. Gheorghiu M., Popa G., Pascu M.C. Handbook of Polyolefins / Ed. by C. Vasile. New York; Basel: Marcel Dekker, 2000. С. 649.
87. Wolf H. Das Medizinische Ozon. Heidelberg: Vom Publ., 1979.
88. Rakovsky S., Cherneva D., Razumovskii S. // Oxid. Communic. 1997. V. 20. № 1. P. 37.
89. Баллюзек Ф.В., Арчба З.И., Челибанов В.П. Озон в медицине. СПб.: Изд-во Сезам-Принт, 2005.
90. Матер. IV Всерос. науч.-практич. конф. "Озон и методы эфферентной терапии в медицине". Новости науки и техники. Сер. Медицина. М.: ВИНИТИ, 2000.
91. Вестн. физиотерапии и курортологии. 2004. Т. 10. № 5. (Матер. II Украинско-русской научн.-практич. конф. "Озон в биологии и медицине").

92. Корман Д.Б., Потапов С.Л., Шамаев В.И., Зеликович С.А. // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1995. № 1. С. 19.
93. Корман Д.Б., Потапов С.Л., Шамаев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1992. № 2. С. 206.
94. Сологуб В.К., Олюнина Н.А., Лисицын Д.М., Лавров В.А., Бабская Ю.Е. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1985. Т. 100. С. 308.
95. Толстых П.И., Герцен А.В., Позняк Т.И., Лисицын Д.М. // Применение лазеров в научных исследованиях и медицинской практике. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1989. С. 34.
96. Когарко И.Н., Позняк Т.И., Киселева Е.В., Лисицын Д.М., Виноградова Ю.Э. // Экспериментальная онкология. 1991. Т. 13. № 1. С. 48.
97. Титов В.Н., Коновалова Г.Г., Лисицын Д.М., Разумовский С.Д., Нежданова И.Б., Кухарчук В.В. // Бюлл. эксперим. биологии и медицины. 2005. Т. 140. № 7. С. 45.
98. Титов В.Н., Лисицын Д.М. Жирные кислоты. Физическая химия, биология и медицина. М.: Триада, 2006.
99. Beal M.F. // Neuroscientist. 1997. № 2. Р. 21.
100. Брагинская Ф.И., Зорина О.М., Пальмина Н.П., Гаинцева В.Д., Бурлакова Е.Б., Селезнева Н.Д., Колыхалов И.В., Гавrilova С.И. // Журн. неврологии и психиатрии. 2000. Т. 100. № 6. С. 29.
101. Пальмина Н.П., Кледова Л.В., Панкова Т.В., Мальцева Е.Л., Белов В.В., Жерновков В.Е. // Вопр. биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2004. № 4. С. 31.
102. Pinzar E.I., Palmina N.P. // Membr. Cell Biol. 1998. V. 12. № 2. Р. 241.
103. Wentworth P.Jr., McDunn J.E., Wentworth A.D., Takeuchi C., Nieva J., Jones T., Bautista C., Ruedi J.M., Gutierrez A., Kim D., Janda K.D., Babior B.M., Eschenmoser A., Lerner R.A. // Science. 2002. V. 298. № 5601. Р. 2195.
104. Wentworth P.Jr., Wentworth A.D., Zhu X., Wilson I.A., Janda K.D., Eschenmoser A., Lerner R.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2003. V. 100. № 4. 1490.

## Reactions of Ozone with Double Bonds in Polymer and Biosystem Chemistry

S. D. Razumovskii<sup>a</sup> and D. M. Lisitsyn<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: razum@sky.chph.ras.ru

**Abstract**—This review surveys data on the kinetics of ozone–double bonds reactions. The ozone-based procedure is compared with other known methods employed for analyzing double bonds, and it is shown how the above procedure may be used to determine the nature of terminal groups of macromolecules, the mechanisms of chain transfer and termination in polymerization processes, and the arrangement of monomer units in macromolecules (head-to-tail, head-to-head, etc.). Some aspects of ozone participation in biochemical processes proceeding in living organisms and its application in medicine are considered.