

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, А. А. Берлин, Л. Н. Куцева,  
Р. М. Асеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле,  
Н. Г. Матвеева, Каталитические свойства органи-  
ческих полимеров с системой сопряженных свя-  
зей. Образование гидроперекисей окислением ал-  
килароматических углеводородов и циклогексана,  
*Докл. АН СССР*, 1963, том 148, номер 1, 118–121

<https://www.mathnet.ru/dan27438>

Использование Общероссийского математического портала Math-  
Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовател-  
ским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.82

20 мая 2025 г., 19:58:46



Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, А. А. БЕРЛИН,  
Л. Н. КУЦЕВА, Р. М. АСЕЕВА, Л. Г. ЧЕРКАШИНА, А. И. ШЕРЛЕ,  
Н. Г. МАТВЕЕВА

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

### ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ ОКИСЛЕНИЕМ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЦИКЛОГЕКСАНА

Все хорошие твердые неорганические катализаторы реакций окислительно-восстановительного класса — металлы или полупроводники. Эту закономерность часто связывают с электронными переходами, сопровождающими активирующую хемосорбцию молекул. Такая точка зрения подтверждается наблюдаемой во многих случаях корреляцией между каталитическими и физическими электронными свойствами неорганических твердых катализаторов (1). Вопрос о наличии сходных взаимоотношений для органических соединений до сих пор остается неясным (2). Для мономерных синтетических органических соединений, образующих молекулярные кристаллы, ранние работы дали отрицательные результаты, а электронные свойства биокатализаторов слишком плохо изучены для установления таких закономерностей. В связи с этим большой интерес представляет изучение каталитических свойств синтетических органических полимеров по отношению к окислительно-восстановительным реакциям — окисление толуола в присутствии полиметил-β-хлорвинилкетона (3), распад муравьиной кислоты, а также гидразина и перекиси водорода на продуктах термообработки полиакрилонитрила (4). В этих работах полупроводниковые свойства полимера связаны с наличием сопряженных связей, чисто углеродных в первой и смешанных углерод-углеродных и углерод-азотных — во второй.

С электронной точки зрения можно ожидать появления каталитической активности и у менее устойчивых органических полупроводников, например, у мономерных комплексов с переносом заряда и соответствующих полимеров. В этой связи см. работу (5).

Органические полимеры с разными вариантами сопряжения отличаются повышенной термической и химической стойкостью и включают большое разнообразие функциональных групп. Поэтому представлялось разумным, в первую очередь, систематически изучать каталитические свойства полупроводников этого типа. Было исследовано каталитическое влияние мономерных фталоцианинов на окисление кумола и других ароматических углеводородов (6, 7). В обеих работах электронный механизм катализа не интересовал авторов и каталитические свойства органического полупроводника не сопоставлялись с электронно-физическими свойствами.

В настоящей работе излагаются результаты обследования влияния полимерных органических полупроводников с системой сопряженных связей, как содержащих, так и не содержащих гетероатомы в цепи сопряжения (8), на каталитическое окисление алкилароматических углеводородов и цикланов.

Из полупроводников были взяты: полимерные фталоцианины меди (9), полимерные комплексы тетрацианэтилена (10) и продукты дегидрохлорирования перхлорвинила (11). Полифталоцианин меди П(к)Н был получен в условиях фталоцианинового синтеза из пиромеллитовой кислоты в при-

сутствии молибдата аммония; аналогичным путем, но в отсутствие катализатора, получен полифталоцианин меди П(б)Н. Синтезированные полифталоцианины обрабатывались вначале слабыми растворами соляной кислоты и аммиака, затем — концентрированной серной кислотой с последующей отмывкой водой на каждой из стадий обработки, после чего следовала экстракция органическими растворителями — диметилформамидом и пиридином. Обработанные таким образом образцы прогревались при 250° и 10<sup>-1</sup> мм рт. ст. до прекращения выделения сублимирующихся примесей.

Таблица 1

Электрофизические характеристики исследованных полимерных полупроводников

№№ п.п.	Образец	Электропроводность $\sigma$ 300°K, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Энерг. актив. электропров. $E_{\sigma}$ , ккал/моль	$\sigma_0$ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Число неспаренных спинов в 1 г	Удельная поверхность, S
1	Полифталоцианин меди П(к)Н	10 <sup>-4,2</sup>	3,7	10 <sup>-1,6</sup>	5,1·10 <sup>20</sup>	0,55
2	Полифталоцианин меди П(б)Н	10 <sup>-5,2</sup>	5,1	10 <sup>-1,6</sup>	6,7·10 <sup>20</sup>	4,1
3	Полимерный комплекс тетрацианэтлена меди А-2	10 <sup>-7</sup>	7,4	2·10 <sup>-2</sup>	—	—
4	То же А-3	10 <sup>-7</sup>	7,3	2·10 <sup>-2</sup>	—	—
5	Поливинилен I	10 <sup>-15</sup>	13,6	10 <sup>-5</sup>	3,6·10 <sup>19</sup>	0,30
6	Поливинилен II	10 <sup>-8</sup>	6,7	10 <sup>-3</sup>	7·10 <sup>19</sup>	0,35

Полимерные комплексы тетрацианэтлена были получены взаимодействием тетрацианэтлена с ацетилацетонатом меди как в среде нитробензола (А-3), так и в отсутствие последнего (А-2). Полимер А-2 был получен в присутствии небольшого количества воды. Реакцию проводили в течение 5 час. при 160 — 180°. Поливинилены (продукты дегидрохлорирования перхлорвинила) были получены термической обработкой полимера в инертной атмосфере при температуре 500° С (поливинилен I) или на воздухе при 400°С (поливинилен II) в течение 1 часа.

Каталитическая активность полимеров, приведенная в табл. 1, исследовалась по отношению к окислению кумола и других ароматических углеводов, а также циклоалканов.

#### Методика исследования и обсуждение результатов эксперимента

Скорость окисления изучалась волюмометрически. Реакционный прибор был сделан в виде каталитической «утки» из молибденового стекла с двойными стенками, между которыми циркулировала горячая вода из термостата. Для устранения диффузионных осложнений с помощью соответствующего устройства производилось интенсивное встряхивание окисляемой жидкости. При проведении опыта в реакционный прибор наливалось 5 см<sup>3</sup> жидкости (кумола, этилбензола и т. п.), температура которой за несколько минут доводилась до желаемой, а затем вносились навеска катализатора (чаще всего 20 мг) и прибор соединялся с газовой бюреткой, наполненной кислородом. Затем включалось встряхивающее устройство и секундомер. Скорость окисления измерялась по количеству поглощенного кислорода. При окислении кумола образуется гидроперекись изопропилбензола. Количество образующейся гидроперекиси определялось йодометрически. Во всех случаях в пределах точности опыта количество поглощенного кислорода соответствовало количеству образовавшейся гидроперекиси. В выбранном диапазоне температур ни без катализатора, ни в присутствии изучавшихся органических катализаторов образующиеся гидроперекиси заметно не разлагались. В этом и других случаях скорость окисления линейно возрастала с увеличением количества катализатора.

На рис. 1 изображены кинетические кривые окисления кумола, рассчитанные на единицу поверхности образца П(к)Н, при различных температурах. Энергия активации окисления кумола, найденная из наклона прямых начальных скоростей окисления, составила 11 ккал/моль (рис.2). Окисление других углеводородов на катализаторе П(к)Н показано на рис. 3. Как видно из рисунка, кислород внедряется у третичного углерода значительно легче, чем у вторичного, и практически не реагирует с первичным углеродом. В циклогексане ООН группа образуется примерно так же легко, как в этилбензоле \*. Цикланы с меньшим числом атомов в цикле пока не изучались.

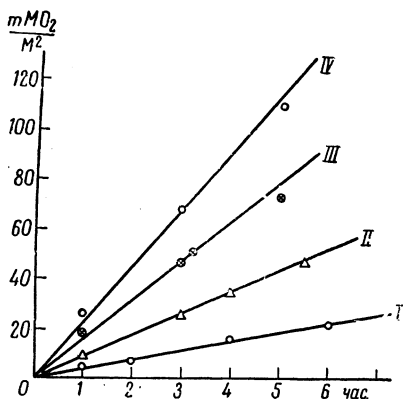


Рис. 1. Кинетические кривые окисления кумола на полифталоцианине меди П(к)Н при различных температурах: I — 52°; II — 67°, III — 80°, IV — 90° С

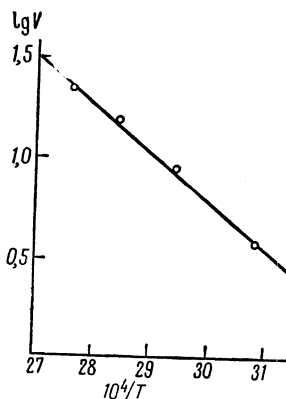


Рис. 2. Определение энергии активации для окисления кумола на полифталоцианине меди П(к)Н

На рис. 4 приведены кинетические кривые (1—3) окисления кумола, рассчитанные на 1 м<sup>2</sup> катализатора на образцах П(к)Н, П(б)Н и на мономерном фталоцианине меди. Из рисунка следует, что каталитически наиболее активен полимер марки П(к)Н. Этот же образец имеет наименьшую энергию активации электропроводности (см. табл. 1); его электропроводность также выше электропроводности образца марки П(б)Н. Полифталоцианины, особенно П(к)Н, оказались активнее мономерного фталоцианина.

Два исследованных образца полимерных комплексов татрацианэтилена меди были практически одинаковыми по своим электрофизическим свойствам (см. табл. 1). Скорость окисления кумола, рассчитанная на 1 г катализатора, тоже оказалась близкой (практически одинаковой) на этих образцах (см. рис. 4, кривые 4, 5). Однако положение может измениться при расчете на 1 м<sup>2</sup> поверхности, величину которой из-за малого количества материала пока не удалось определить.

В электронном отношении интересными оказались образцы поливинилена. Один из них — поливинилен I — является практически изолятором ( $\sigma_{300^\circ \text{K}} = 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), другой же — поливинилен II ( $\sigma_{300^\circ \text{K}} = 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) — полупроводник. Из рис. 4 (кривые 6—7) видно, что окисление кумола на полимере I полностью отсутствовало. Это может служить указанием на корреляцию физических полупроводниковых свойств с каталитическими для изученной окислительной реакции.

Исследование вышеуказанных полимерных материалов показало, что все они (за исключением поливинилена I) обладают каталитической активностью по отношению к реакции окисления кумола в гидроперекись. Сравнение каталитической активности производилось нами в пределах отдельных групп полимеров, близких по своему химическому составу. Наличие ионов

\* Различие в наклоне прямых объясняется в основном различием в 21,5° в температуре опыта.

металла в полимере оказалось необязательным для проявления каталитической активности. Термическая обработка полимеров оказывает сильное влияние как на электропроводность и ее энергию активации, так и на каталитическую активность. У изученных образцов уменьшение ширины запрещенной зоны и увеличение электропроводности образцов (измеренной до катализа) сопровождалось увеличением удельной каталитической активности в реакции окисления кумола. Однако данных недостаточно для категорических выводов, так как измерения электрических характеристик во время и после катализа пока не производилось.

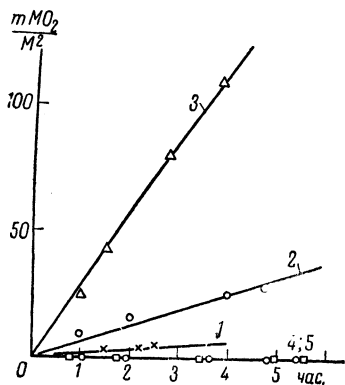


Рис. 3. Кинетические кривые окисления различных углеводородов на полифталочанине меди П(к)Н: 1 — циклогексан,  $T = 71^\circ$ ; 2 — этилбензол,  $T = 92,5^\circ$ ; 3 — кумол,  $T = 89^\circ$ ; 4, 5 — толуол; бензол,  $T = 71^\circ \text{C}$

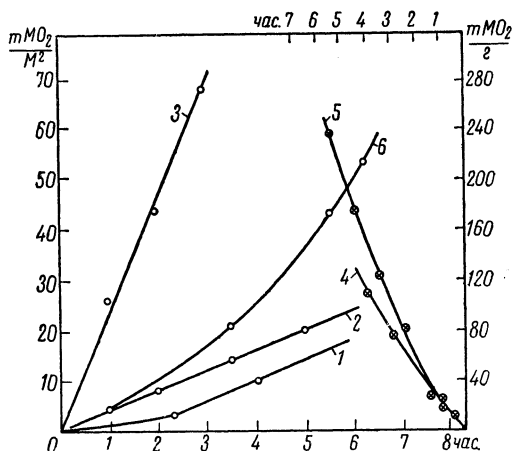


Рис. 4. Кинетические кривые окисления кумола на различных полимерах: 1 — мономере фталочанина, 2 — полифталочанине меди П(б)Н, 3 — полифталочанине меди П(к)Н, 4 — полимерных комплексах тетраэтиланилина меди А-2, 5 — то же А-3, 6 — поливинилена II, 7 — поливинилена I

Из приведенных данных можно предположить, что способность катализировать мягкое окисление алкилароматических соединений с образованием гидроперекисных групп при вторичном или третичном атоме углерода алкильного радикала присуща многим (возможно всем) органическим полимерам с системой сопряженных углеродных и углеродазотных  $\pi - \sigma$ -связей при наличии полупроводимости в условиях окисления. Можно думать, что циклогексан не единственный циклан, мягкое окисление которого ускоряется этими полупроводниками. Такой характер окисления требует нахождения кислорода на поверхности органического полупроводника в условиях катализа, протекающего в органической жидкости, в виде недиссоциированных молекул  $\text{O}_2$  или, что более вероятно, в виде ионрадикалов  $\text{O}_2^-$ .

К подобному заключению на основе электрохимических данных пришел недавно А. Н. Фрумкин.

Сделанные выводы и возможность их распространения на более широкий круг систем требует дальнейшего изучения.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
3 VIII 1962

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 8, 1955, стр. 200; 10, 1960, стр. 5; Кинетика и катализ, 1, 15 (1960).
- С. З. Рогинский, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Менделеева, 5, № 5, 482 (1960).
- А. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн и др., ДАН, № 3, 135, 609 (1960).
- Е. С. Докукина, С. З. Рогинский и др., ДАН, 137, № 4, 893 (1961).
- Н. П. Кейер, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ, 2, № 4, 509 (1961).
- А. Соок, J. Chem. Soc., 1938, 1761.
- Н. Кгорф, App. Chem., 637, 73 (1960).
- А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Баллабанов, Высокомолек. соед., 4, № 2 (1962).
- А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева и др., Высокомолек. соед., 4, № 6 (1962).