

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 1

УДК 678.01:53+678.028

СПЕКТРЫ ЭПР ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДА И ЕГО МЕДНОГО КОМПЛЕКСА

Л. С. Дегтярев, Л. Н. Ганюк

При нагревании натурального каучука, содержащего 3—5% тетраметилтиурамдисульфида (тиурама), Догадкин и Шершнев [1], а также Блох [2] наблюдали обратимое появление сложного спектра ЭПР. Он был приписан радикалам, образующимся при взаимодействии продуктов термического распада тиурама с каучуком. Позднее [3] было высказано предположение, что этот спектр вызван взаимодействием системы тиурам—каучук с присутствующими в ней примесями меди.

Мы готовили смеси из очищенного натурального каучука с 3—5% тиурама в толуольном растворе. Ампулы с образцами, после откачки толуола, вакуумировали до 10^{-6} мм и запаивали. При помощи эмиссионной спектроскопии было найдено, что каучук содержит 10^{-2} вес. %, а тиурам 10^{-6} вес. % меди. Это соответствует 10^{-6} и 10^{-11} г меди в образце. Такое содержание меди достаточно для появления интенсивного спектра ЭПР от меди в каучуке, но не в тиураме.

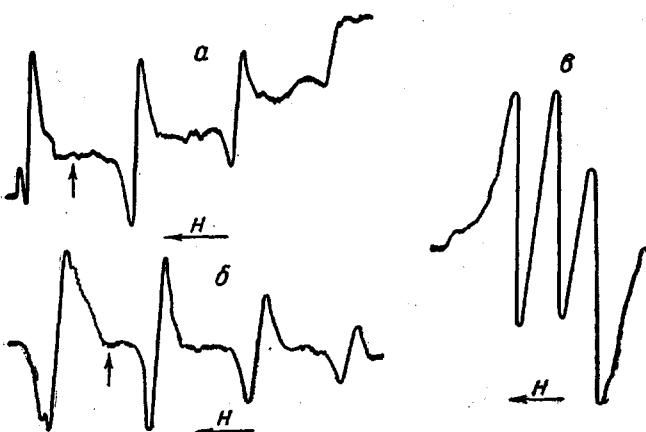
При нагревании образца в резонаторе до 80° и выше (до 190°), появлялся спектр ЭПР из четко разрешенного квадруплета с равными интервалами 90 э между компонентами и $g = 2,05$ в центре спектра. Интенсивности компонентов относятся приблизительно как 2,5 : 2,5 : 2,0 : 1, а их ширина между точками максимального наклона ~ 20 э. Этот спектр (рис. 1, а) сходен с тем, который был получен в работах [1, 2]. Точно такой же спектр, с теми же количественными характеристиками, дал комплекс Cu^{++} (10^{-6} г в образце) с тиурамом, полученный растворением 0,0127 г диэтилдитиокарбамата меди в 250 мл бутилацетата, при 20° (рис. 1, б). Весьма похожие квадруплетные спектры были ранее описаны для комплексов меди (II) с ацетатом, ацетилацетонатом, иминсалициловым альдегидом [4], пиридинсульфатом [5], этиопорфирином и фталоцианином [6].

Квадруплетное расщепление спектров (рис. 1, а и б) вызвано спинами $\frac{3}{2}$ обоих изотопов меди Cu^{63} (69%) и Cu^{65} (31%) с близкими магнитными моментами. Изотопное расщепление, наблюдавшееся также в других спектрах комплексов меди [4, 7], четко разрешено в крайней компоненте квадруплета и, вероятно, с ним связаны небольшие максимумы между остальными его компонентами.

Все эти данные не оставляют сомнений в том, что спектры рис. 1, а и б, как и наблюдавшиеся в [1, 2], обязаны парамагнитному комплексу меди с тиурамом, образующемуся при нагревании смеси.

При охлаждении до комнатной температуры, если нагревание было не выше 180° (когда образец разрушается), квадруплетный спектр смеси тиурам — каучук исчезает и вместо него появляется правильный триплет 1 : 1 : 1, общей ширины 34 э с $g = 2,03$, расщеплением между компонентами 14 э и шириной отдельных линий 7 э (рис. 1, в). При нагревании до 80 — 190° этот спектр обратимо исчезает и наблюдается описанный квадруплет. Триплетный спектр наблюдается лишь в присутствии каучука. Его не

даёт ни бутилацетатный комплекс тиурама с медью, ни чистый тиурам при нагревании или γ -облучении. При впуске воздуха в ампулу триплетный спектр исчезает через несколько часов.



Спектры ЭПР: *a* — натурального каучука с 3—5% тетраметилтиурамдисульфида при 150°; *б* — комплекса Cu⁺⁺ с тетраметилтиурамдисульфидом в бутилацетатном растворе при 20°; *в* — натурального каучука + 3% тетраметилтиурамдисульфида при комнатной температуре, после нагревания до 150°.

Стрелкой отмечен *g*-фактор дифенилпироксилгидразила

Триплетный спектр, очевидно, принадлежит радикалу тиурама $(\text{CH}_3)_2\text{NC(S)S}$ с расщеплением на ядре N¹⁴, имеющим спин 1. Этот радикал в свободном состоянии неустойчив, но он может стабилизироваться в матрице из каучука. Его *g*-фактор имеет величину, близкую к той, которая характерна для радикалов со свободным спином на атоме серы [8].

Облучение натурального каучука γ -излучением Co⁶⁰ при 77°К и дозе 5·10⁶ рад давало, как в присутствии тиурама, так и без него, синглет, исчезающий при комнатной температуре, с нормальным *g*-фактором свободного электрона. Он имел ширину 20 э и не обнаруживал сверхтонкого расщепления. Такие же сигналы наблюдали Ониши и др. [9] при дозах 10⁸—10⁹ рад. Эти сигналы не связаны с описанными выше спектрами ЭПР и имеют источником радикалы от каучука. Авторы благодарят А. И. Бродского за советы и обсуждение результатов.

Выводы

1. Показано, что спектры ЭПР системы из натурального каучука и тиурама, наблюдаемые при нагревании, обязаны парамагнитному комплексу меди с тиурамом.

2. При комнатной температуре наблюдаемый триплетный спектр принадлежит захваченному каучуком радикалу тиурама.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
4 VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Догадкин, В. А. Шершинев, Коллоидн. ж., **21**, 244, 1959; Высокомолек. соед., **1**, 58, 1959.
- Г. А. Блох, Докл. АН СССР, **129**, 361, 1959.
- Б. А. Догадкин, С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., **2**, 174, 1960.
- А. Н. Маки, В. Р. McGarvey, J. Chem. Phys., **29**, 31, 35, 1958.
- J. A. McMillan, B. J. Smaller, J. Chem. Phys., **35**, 763, 1961.

6. E. M. Roberts, W. S. Kosky, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 3006, 1960; **83**, 1865, 1961.
7. R. Asa, R. Pettersson, T. Vanngard, Nature, **190**, 258, 1961.
8. Д. И н г р а м, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд. ин. лит., 1961, стр. 213.
9. S. I. Ohnishi, J. Ikeda, S. I. Sugimoto, J. Polymer Sci., **47**, 503, 1960.

THE EPR SPECTRA OF TETRAMETHYLTHIURAMDISULFIDE AND ITS COPPER COMPLEX

L. S. Degtyarev, L. N. Ganyuk

S u m m a r y

The EPR spectra of the system natural rubber-thiuramdisulfide (3—5%) observed at 80—150° are due to the paramagnetic complex of copper with thiuram. On cooling the specimens to room temperature a triplet is observed with a broadened *g* factor (2.03) and a characteristic splitting of the nitrogen atom. This spectrum is believed to be due to the tetramethylthiuramdisulfide radical.