

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 12-

УДК 541(64+515):539.893

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СТАБИЛЬНЫХ
ИМИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ
И ДЕФОРМАЦИЯХ СДВИГА

Жулин В. М., Яковлев И. П., Макарова З. Г.,
Шапиро А. Б., Розанцев Э. Г., Локтев М. И.,
Шаховской Г. Н.

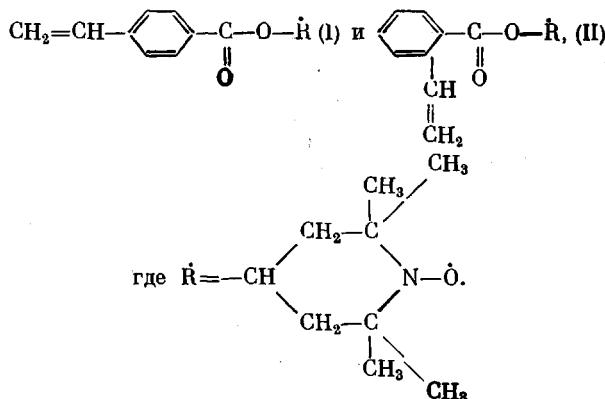
Синтезированы стабильные иминоксильные радикалы — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидиловые эфиры *n*- (I) и *o*-винилбензойной кислоты (II). Радикалы I и II полимеризуются при высоких давлениях (20–100 кбар), сочетаемых с деформациями сдвига (ВД+ДС), образуя в основном нерастворимые продукты. Степени превращения двойных связей и парамагнитных центров (ПМЦ) по мере протекания процесса в I приблизительно одинаковы, причем бензольное кольцо не претерпевает заметных превращений. При ВД+ДС из II получается полимерный материал, содержащий ~20% (от исходного) стабильных ПМЦ; в изученных условиях связи C=C, по-видимому, более легко вступают в реакцию, чем ПМЦ. Данные ИК-спектров свидетельствуют, что бензольное кольцо соединения II также принимает участие в химических превращениях. Радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил (IV) в условиях ВД+ДС менее устойчив, чем 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (III): при 100 кбар (угол сдвига 50°) IV реагирует на 50%, а III практически не изменяется.

Ранее [1, 2] в условиях высоких давлений (ВД) в сочетании с деформациями сдвига (ДС) было изучено поведение ряда стабильных иминоксильных радикалов. Радикалы, содержащие непредельные группировки (C=C, C≡N), образуют высокомолекулярные почти нерастворимые продукты *, в которых значительно уменьшается содержание как непредельных связей, так и свободнорадикальных центров.

Стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, не содержащий непредельных группировок, судя по данным ИК-спектроскопии, оставался неизменным при деформациях сдвига и давлениях до 100 кбар. Эти результаты были объяснены, исходя из простой схемы, согласно которой стабильный радикал присоединяется по кратной связи, а возникающий при этом новый радикал соединяется с другим стабильным радикалом. Указанная схема реакции аналогична принятой для соответствующих жидкофазных систем при атмосферном давлении и температурах ~100° [3]. Однако некоторые результаты свидетельствовали, что непредельные группировки (C≡N) исчезают относительно быстрее, чем следует из этой схемы [2]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать системы с двойной связью в условиях одновременного действия ВД и ДС подробнее.

В настоящей работе в качестве основных объектов исследования были взяты радикалы I и II

* При полимеризации одного из радикалов с двойной связью получили низкомолекулярный растворимый полимер.



Кроме того были проведены опыты с радикалами $\dot{\text{R}}\text{H}$ — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом (III) и $\dot{\text{R}}\text{OH}$ — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксилом (IV).

Синтез исходных радикалов III и IV получали по методике [4]. 2,2,6,6-Тетраметил-1-оксил-4-пиперидиловый эфир *o*-винилбензойной кислоты [II]*. К раствору 1,8 г IV в 30 мл ац. бензола добавляли 2,5 мл ац. триэтиламина, затем при интенсивном перемешивании при капывали раствор 1,6 г свежеперегнанного хлорангидрида *o*-винилбензойной кислоты в 10 мл ац. бензола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 14 час. Хлоргидрат триэтиламина отфильтровывали, и маточный раствор упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (элюент — хлороформ); отбирали окрашенную фракцию с $R_f=0,77$; после отгонки хлороформа продукт перекристаллизовывали из гексана (на 1 г вещества брали 4,2 мл гексана). Получено 2,4 г (80%) парамагнитного вещества в виде оранжевых игл с т. пл. 59°.

Найдено, %: С 71,46; Н 7,91; N 4,75. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 71,54; Н 7,95; N 4,63. 2,2,6,6-Тетраметил-1-оксил-4-пиперидиловый эфир *n*-винилбензойной кислоты (I) получали в условиях, аналогичных для синтеза *ортого*-изомера; выход 82,5%. $R_f=0,92$ ($\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CHCl}_3$), т. пл. 76,0—76,5° (из гексана).

Найдено, %: С 71,69; Н 8,07; N 4,32. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 71,54; Н 7,95; N 4,63.

Концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в I и II, измеренные методом ЭПР в твердых образцах, были те же, что в III и IV.

Высокая степень чистоты последних двух соединений была неоднократно проверена [4]. Мы, в частности, также использовали их в качестве ингибиторов при жидкофазной полимеризации стирола и метилметакрилата при 50°. Скорости иницирования с помощью ДАК, вычисленные из индукционных периодов, практически не отличались от скоростей, измеренных различными путями другими авторами. Радикалы I и II оказались вполне стабильными соединениями. Концентрация ПМЦ в них не изменилась спустя 1 год после получения при хранении в закрытых склянках в обычных условиях.

Исследование проводили на установке «сдвиг под давлением», устройство, принцип работы и градуировка которой описаны в работе [5]. Вещество, находящееся между плоскостями пuhanсонов под давлением, подвергали деформации путем поворота одного из пuhanсонов относительно другого на угол 50° за 3 мин. при комнатной температуре. Пuhanсоны были изготовлены из твердого сплава ВК-8, диаметр рабочей поверхности 4,5 и 6 мм. Величина загрузки в одном опыте составила 1—1,5 мг. После воздействия ВД+ДС окраска образцов радикалов I и II изменялась от красноватой (исходные радикалы) к желтой (при 10 кбар) и коричневой (при 100 кбар). Это изменение окраски, а также повышение силы сдвига с увеличением угла поворота свидетельствовали о протекании в образцах химических реакций.

ИК-спектры образцов снимали на спектрометре UR-20 в прессовках с KBr или в растворе CCl_4 . В качестве фона при нахождении оптических плотностей принимали базисную линию к измеряемой полосе.

Концентрацию ПМЦ в твердых веществах определяли с помощью спектрометра РЭ-1301.

На рис. 1 представлены ИК-спектры в запрессовках с KBr радикалов I (спектр а) и II (спектр б) после сжатия их до давления 100 кбар без наложения деформации сдвига (угол сдвига $\alpha=0$). Здесь же приведены спектры образцов, подвергнутых воздействию высокого давления (50 кбар) в сочетании с деформациями сдвига ($\alpha=50^\circ$). Как видно,

* В синтезе радикала II принимала участие Т. Г. Карапетян.

в спектрах I и II после воздействия ВД+ДС происходит уширение полос поглощения, что обычно характеризует образование полимерных продуктов. В то же время, в спектре радикала I положение и относительная интенсивность полос (кроме области 900–1000 cm^{-1}) изменяются незначительно. На основании известных данных полосы 920 cm^{-1} в I и 935 cm^{-1} в II можно отнести к деформационным колебаниям связей C–H в винильной группировке. Значительное уменьшение их интенсивности (до практической

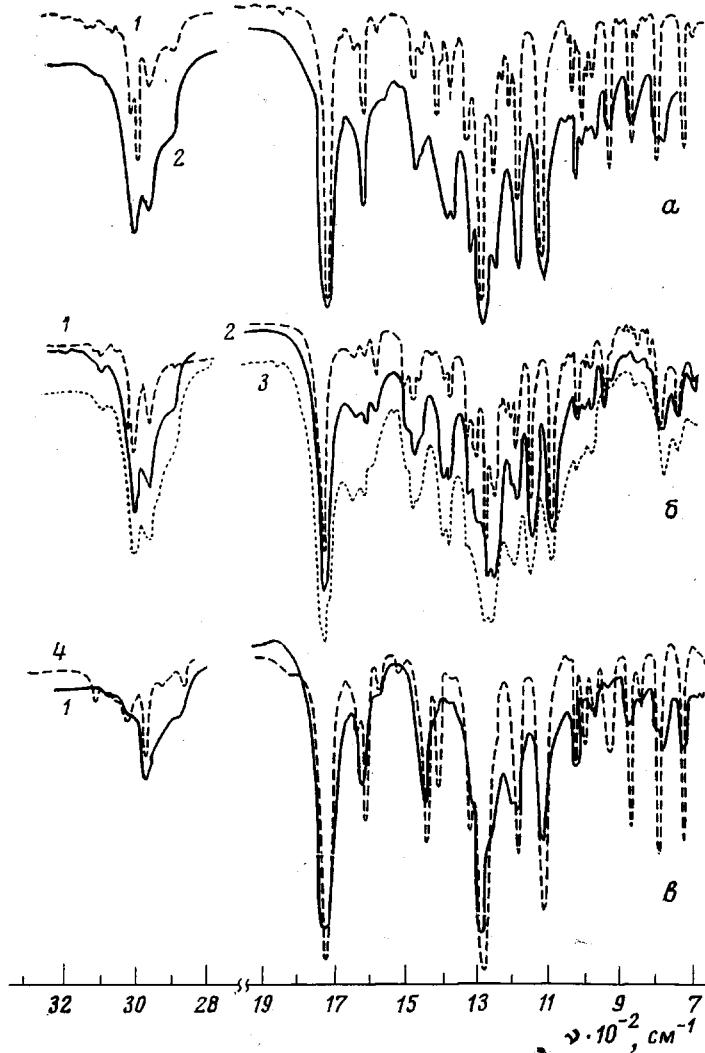


Рис. 1. ИК-спектры продуктов превращения при ВД+ДС I (a)
II (b) и V (c)

Давление 100 (1) и 50 кбар (2), $\alpha=0$ (1) и 50° (2); 3 — давление 25 кбар, $\alpha=50^\circ$ (продукт отмыт от исходного вещества); 4 — исходное V; 1_a — 100 кбар, $\alpha=50^\circ$

тически полного исчезновения при давлениях 100 ($\alpha=50^\circ$) или 50 кбар ($\alpha=100$ и 150°)) свидетельствует о том, что процесс протекает с участием двойных связей C=C. Полоса валентных колебаний самой связи C=C (1640 cm^{-1}) в изученных соединениях малоинтенсивна, поэтому для количественной оценки степени превращения двойных связей использовали полосы 920 и 935 cm^{-1} .

В качестве внутреннего стандарта для расчета отношения оптических плотностей была выбрана полоса 1720 cm^{-1} (валентные колебания C=O),

так как она не перекрываетяется с другими полосами и ее интенсивность в спектрах исходных радикалов I и II и продуктов их практически полностью превращения изменяется незначительно.

С целью выяснения степени превращения связей C=C в условиях высоких давлений (30–100 кбар) без сдвига были измерены отношения D_{920}/D_{1720} и D_{935}/D_{1720} в спектрах исходных кристаллических, а также подвергнутых сжатию до указанных давлений I и II в прессовках с KBr и в растворе в CCl₄. Отношение D_{920}/D_{1720} при сжатии I уменьшается в 2 раза.

Изменение содержания связей C=C и ПМЦ при воздействии на I высоких давлений в сочетании с деформациями сдвига при комнатной температуре

Давление, кбар	угл. град	D_{920}/D_{1720}	D_{920}/D_{1610}	D_{920}/D_{1180}	Степень превращения связей C=C, %			Степень превращения ПМЦ, %
					D_{920}/D_{1720}	D_{920}/D_{1610}	D_{920}/D_{1180}	
В CCl₄								
0	0	0,25	1,36	0,37	—	—	—	0
100	0	0,26	1,39	0,38	0	0	0	0
В прессовках с KBr								
0	0	0,46	1,87	0,95				
30	0	0,27	1,85	0,82				
50	0	0,29	1,87	0,97				
100	0	0,27	2,04	0,82				
20	50	0,22	1,34	0,58	20	30	33	27
40	50	0,096	0,41	0,20	65	79	77	80
50	50	0,071	0,28	0,14				
50	50	0,087	0,40	0,18	71	82	82	73
50	100	0,050	0,19	0,10	82	90	90	91
50	150	0,039	0,15	0,08	86	92	91	100
100	50	0,062	0,27	0,13	78	87	85	89
100	50	0,061	0,25	0,13				

по сравнению с отношением в спектре исходного кристаллического образца, но одинаково с значением D_{920}/D_{1720} в спектре раствора. Аналогичное сопоставление величин D_{935}/D_{1720} (соединение II) показывает, что они во всех случаях одинаковы. В связи с этими измерениями принимали, что «нулевой» степенью превращения связей C=C в I соответствует соотношение D_{920}/D_{1720} в спектрах сжатого образца. Те же измерения свидетельствуют, что только при сжатии веществ I и II (без поворота пучансонов) химических превращений не происходит.

Для надежности результатов количество двойных связей в I при различных давлениях и углах сдвига рассчитывали также, исходя из соотношений D_{920}/D_{1610} и D_{920}/D_{1180} . Полоса 1610 cm^{-1} соответствует колебаниям бензольного кольца, полоса 1180 cm^{-1} по расчетным данным для пара-замещенных бензола связана также с бензольным кольцом и относится к деформационным колебаниям связей CCH [6].

Как видно из таблицы, доли прореагировавших связей C=C, рассчитанные по указанным трем соотношениям оптических плотностей, довольно близки по величине. Близость отношения D_{920}/D_{1720} к аналогичным величинам, в которых использовали полосы поглощения бензольного кольца, позволяет предположить, что в условиях ВД+ДС бензольное кольцо в I не принимает заметного участия в химических превращениях.

Данные таблицы свидетельствуют также, что ПМЦ исчезают с повышением давления приблизительно в той же степени, как и двойные связи. Это же следует из рис. 2, на котором отложены степени превращения связей C=C и ПМЦ от давления как для I, так и для II. Некоторые данные, о которых будет сказано ниже, показывают, что в процессе превращения II двойные связи исчезают даже быстрее, чем ПМЦ.

Таким образом, полученные результаты не согласуются с предложенной ранее схемой [1], по которой с одной двойной связью должны реагировать два стабильных радикала. Указанная схема была предложена на основании исследования стабильного радикала $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{NHR}$,



лимеризация которого в условиях ВД+ДС приводила к образованию растворимого низкомолекулярного полимера ($\bar{P}_n \approx 7$). Полимеры же, полученные из I и II в аналогичных условиях, представляют в основной массе нерастворимые в органических растворителях вещества. Например, деформированный при 25 кбар и $\alpha=50^\circ$ образец II после промывки метанолом для удаления мономера и сушки в вакууме до постоянного веса представлял

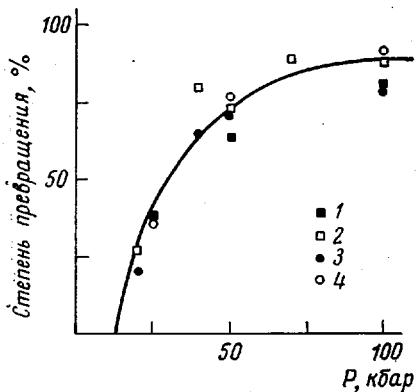


Рис. 2

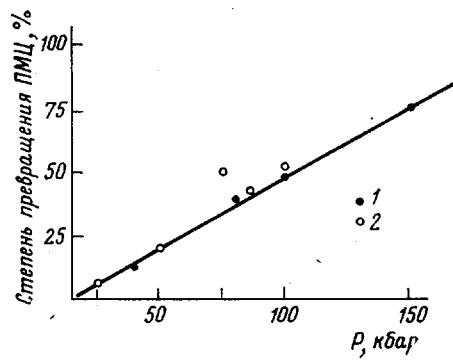


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость от давления (при постоянном $\alpha=50^\circ$) степени превращения ПМЦ и двойных связей C=C для I (2, 3) и II (1, 4); 1, 2 – ЭПР, 3, 4 – ИК-спектроскопия

Рис. 3. Зависимость от давления (при $\alpha=50^\circ$) степени превращения ПМЦ для IV. 1 – ИК-спектроскопия, 2 – ЭПР

нерастворимый аморфный порошок желтого цвета весом 30% от непромытого вещества. Спектроскопическое определение числа прореагировавших двойных связей в непромытом веществе дало величину 36%. Этот результат свидетельствует о достаточно точном определении степени конверсии радикалов спектроскопическим методом. ИК-спектр желтого порошка был практически одинаков со спектром II, подвергнутого воздействию давления 100 кбар при $\alpha=50^\circ$, в котором степень превращения связей C=C составляла около 100%, но в обоих образцах обнаружено около 20% ПМЦ. Следовательно, в условиях ВД+ДС из соединения II образуется нерастворимый полимерный материал, содержащий значительное количество стабильных ПМЦ.

Расчет отношения D_{180}/D_{1720} показывает, что если эта величина для I при 100 кбар и $\alpha=50^\circ$ даже несколько возрастает, то для II она уменьшается более чем в 2 раза. Отсюда следует, что в отличие от I, в химических превращениях II участвует бензольное кольцо. К такому же выводу приводит и анализ других полос поглощения, связанных с бензольным кольцом.

Представляло интерес хотя бы качественно оценить, влияет ли столь высокая концентрация стабильных ПМЦ, как в соединениях I и II, на скорость образования полимерного продукта. Для сравнения были проведены опыты с метиловым эфиrom *n*-винилбензойной кислоты (V). Okазалось, что при 50 и 100 кбар ($\alpha=50^\circ$) последнее соединение так же легко образует полимер, как и стабильные иминоксильные радикалы I и II. На рис. 1, в представлены спектры исходного V и продукта его превращения

при 100 кбар и $\alpha=50^\circ$. Как видно, полоса 920 см⁻¹ почти совсем исчезла в спектре деформированного образца, что свидетельствует о весьма высокой степени превращения V.

Исследование устойчивости радикалов III и IV в условиях ВД+ДС приводит к выводу, что III, судя по ИК-спектрам и измерениям ЭПР, устойчив вплоть до давлений порядка 100 кбар ($\alpha=50^\circ$). Радикал IV более устойчив, чем I и II, но все же претерпевает некоторые химические превращения. Так, число ПМЦ в IV при 50 кбар и $\alpha=50^\circ$ уменьшается на 25%, а при 100 кбар и $\alpha=50^\circ$ на 50%.

Эти измерения проводили методом ЭПР и в данном случае их можно подкрепить расчетами на основании ИК-спектров. Сравнение спектров исходного и деформированного образцов IV показывает, что узкая полоса 1295 см⁻¹ заметно уменьшается с увеличением давления при постоянной величине угла сдвига ($\alpha=50^\circ$). Эту полосу, по-видимому, можно отнести к колебаниям, связанным с группой N—O. Расчет отношений оптических плотностей D_{1295}/D_{1365} (1365 см⁻¹ — полоса деформационных колебаний CH₃, интенсивность которой, как мы предполагаем, не должна изменяться) позволил количественно оценить долю исчезнувших стабильных радикалов при различных давлениях и сравнить ее с измеренной методом ЭПР (рис. 3). Как видно, результаты, полученные двумя независимыми методами, практически одинаковы, что подтверждает предположение о связи полосы 1295 см⁻¹ с колебаниями N—O. В спектрах радикалов I и II аналогичная полоса маскируется интенсивной полосой 1280 см⁻¹ колебаний связи C—O сложноэфирной группировки.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1976

Институт химической физики
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Пахомова, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, И. П. Яковлев, В. Н. Сускина, Э. Г. Розанцев, А. Б. Шапиро, Высокомолек. соед., A12, 1849, 1970.
2. И. Е. Пахомова, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. П. Иванов, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 857.
3. Л. В. Рубан, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A9, 1555, 1967.
4. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы. «Химия», 1970.
5. М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской, А. А. Петров, Ж. физ. химии, 40, 2510, 1966.
6. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 306.