

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 5

УДК 541.(64+515)

ЦЕПНЫЕ НИТРОКСИЛЬНЫЕ БИРАДИКАЛЫ — МОДЕЛЬ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ В РАСТВОРЕ

Козлов С.В., Кокорин А.И., Шапиро А.Б.,
Розанцев Э.Г.

Цепные нитроксильные бирадикалы могут служить моделью для изучения структуры и конформационных переходов олигомеров в растворе. В настоящей работе методом ЭПР изучен внутримолекулярный спиновой обмен в олигомерных углеводородных и диметилсилоксановых бирадикалах в растворе и получены данные о конформационных переходах в этих цепных молекулах.

В работе использованы бирадикалы $(\text{CH}_2)_6(\text{COOR})_2$ (I), $(\text{CH}_2)_7\cdot(\text{COOR})_2$ (II), $(\text{CH}_2)_8(\text{COOR})_2$ (III), $\text{S}[(\text{CH}_2)_4\text{COOR}]_2$ (IV), $(\text{CH}_2)_8\cdot(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{R})_2$ (V) и диметилсилоксановые бирадикалы $\text{RO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m-\text{R}$ (VI), с $m=4, 5, 6$, где R представляет собой 1-оксил-

2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидильный фрагмент —

Бирадикалы I—V получены в соответствии с методикой работы [1]. Бирадикалы VI получены по методу работы [2] и представляют собой маслообразные жидкости красного цвета. Характеристики бирадикалов VI по данным тонкослойной хроматографии и масс-спектрометрии приведены в табл. 1.

Впервые нитроксильные бирадикалы диметилсилоксановых олигомеров получены в работе [2], где качественно изучен внутримолекулярный спиновый обмен длинноцепных бирадикалов диметилсилоксановых и этиленоксидных олигомеров.

Растворителем служил толуол марки о.с.ч. Для исключения межмолекулярного взаимодействия в растворах бирадикалов использовали их концентрации не более $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Образцы вакуумировали до 0,13 Па. Спектры ЭПР бирадикалов регистрировали на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона «Varian E-4» с терmostатирующей приставкой в интервале температур 0—70° при мощности микроволнового поля 5 мВт. Для определения среднего расстояния между концевыми группами бирадикалов спектры ЭПР регистрировали при 77 К (мощность микроволнового поля 0,5 мВт). Типичные спектры приведены на рис. 1.

Теория спектров ЭПР длинноцепных нитроксильных бирадикалов изложена в работах [3, 4], в которых показано, что конформационные движения в таких молекулах хорошо описываются в рамках «клеточной» модели. Состояние длинноцепных бирадикалов в растворе можно разделить на две группы эффективных конформаций [4]: «вытянутую», в которой отсутствует обменное взаимодействие, и конформацию, в которой радикальные фрагменты сближены («клетка»). В этой конформации может осуществляться спин-обменное взаимодействие. Если времена жизни радикальных фрагментов в клетке $\tau_{\text{кл}}$, а вне клетки τ , то при достаточно больших значениях $\tau_{\text{кл}}$ и τ (таких, что $a \cdot \max\{\tau_{\text{кл}}, \tau\} > 1$, a — константа сверхтонкого взаимодействия) — будет выполняться соотношение [3]:

$$\frac{\tau_{\text{кл}}}{\tau} = \frac{3I_2/I_1}{2-I_2/I_1}$$

$$\frac{I_2}{I_1} \approx \frac{d_2(\Delta H_2)^2}{d_1(\Delta H_1)^2},$$

где d_i и ΔH_i — амплитуда и ширина соответствующих линий ЭПР (см. рис. 1). Температурное поведение $\tau_{\text{кл}}/\tau$ описывается аррениусовой зависимостью [3]

$$\frac{\tau_{\text{кл}}}{\tau} = \exp \left\{ \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \right\},$$

где ΔS и ΔH — эффективные энтропия и энтальпия конформационных переходов.

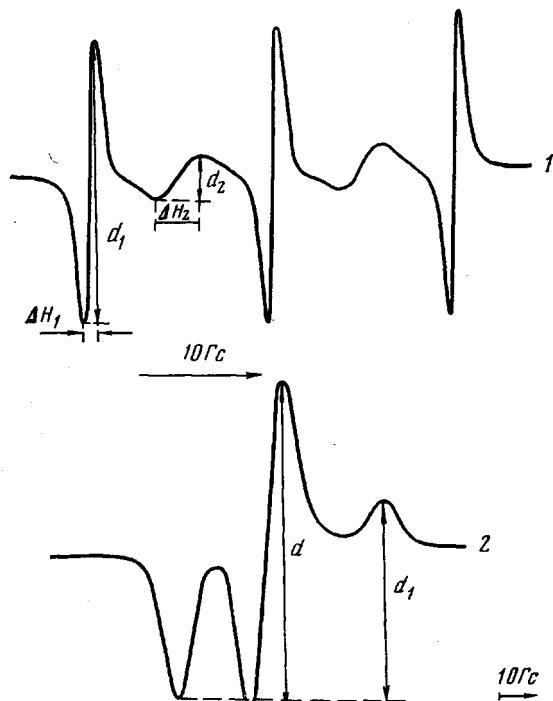


Рис. 1. Спектры ЭПР бирадикалов $(\text{CH}_2)_7(\text{COOR})_2$ (1) и $\text{RO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_5-\text{R}$ (2) в толуоле при 42° (1) и -196° (2)

На рис. 2 показаны зависимости $\lg(\tau_{\text{кл}}/\tau)$ от $1/T$ для диметилсиликсновых бирадикалов, а в табл. 2 приведены полученные значения ΔH и ΔS для олигомерных нитроксильных бирадикалов.

Расстояния r между радикальными концами олигомеров ($N-O$ -группы бирадикалов) измеряли из спектров ЭПР, застеклованных при 77 K толуольных растворов бирадикалов с помощью параметра d_1/d [5] по

Таблица 1
Характеристики бирадикалов
 $\text{RO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m-\text{R}$

m	R_f (TCX на Al_2O_3 , элюент CHCl_3)	$m/e * M^+, (M+1)^+, (M+2)^+$
4	0,62	622–624
5	0,56	696–698
6	0,48	770–772

* Масс-спектры сняты на приборе RMU-6.

методике, изложенной в работе [4]. Измеренные значения r также приведены в табл. 2.

В застеклованных растворах замораживаются наиболее вероятные конфигурации олигомеров, и измеренные расстояния r между группами N–O должны быть близки к среднеквадратичным расстояниям между концами цепей. При большой длине цепи средний квадрат расстояния между концами цепи r^2 равен [6]

$$\bar{r}^2 = \alpha^2 \beta^2 n, \quad (1)$$

где α — коэффициент Флори – Фокса, β — приведенная длина связи, n — число звеньев цепи.

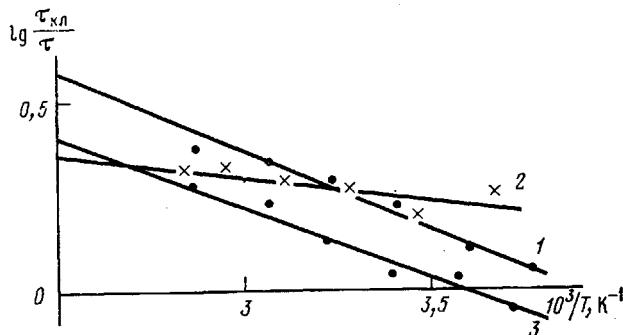


Рис. 2. Зависимость $\lg(\tau_{\text{пл}}/\tau)$ от $1/T$ для бирадикалов $\text{RO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m-\text{R}$ при $m=4$ (1), 5 (2), 6 (3)

Ранее было показано, что олигомеры метилметакрилата, стирола [7] и диэтиленгликольдипината [8] удовлетворяют соотношению (1).

На рис. 3 показана зависимость расстояния между группами N–O в олигомерных бирадикалах от квадратного корня из числа связей в цепи. Видно, что соотношение (1) удовлетворительно выполняется. Из рис. 3 следует, что в толуоле при низких температурах для углеводородных олигомеров $\alpha\beta=0,56$ нм и для диметилсилоксановых — $\alpha\beta=0,534$ нм. Используя известные из литературы [6] значения характеристического от-

Таблица 2
Эффективные характеристики ΔH и ΔS переходов между конформациями для бирадикалов I–VI и средние расстояния между группами N–O при 77 К

Бирадикал	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$r, \text{ нм} [4]$
I	0	19,7	$1,85 \pm 0,11$
II	0	17,6	$2,04 \pm 0,15$
III	0	15,9	$2,00 \pm 0,15$
IV	0	12,1	$1,97 \pm 0,12$
V	0	10,5	$2,80 \pm 0,25$
VI, $m=2$	—	—	$1,14 \pm 0,03$
VI, $m=3$	—	—	$1,50 \pm 0,08$
VI, $m=4$	7,54	30,2	$1,70 \pm 0,07 ***$
VI, $m=5$	2,09	12,1	$2,03 \pm 0,16 ***$
VI, $m=6$	6,70	24,3	$2,57 \pm 0,18 ***$
VII *	—	—	$1,43 \pm 0,03$
VIII **	—	—	$2,47 \pm 0,24$

* VII — $\text{OC}(\text{OR})_2$;

** VIII — $(\text{CH}_2)_{14}(\text{COOR})_2$;

*** измерено авторами статьи;

**** m — степень полимеризации диметилсилоксановых бирадикалов.

иошения r_0^2/nl^2 , температурного коэффициента среднего квадрата невозмущенной длины r_0^2 и длины связи l , найдем приведенную длину связи при -95° (температура плавления толуола) для полиметилена $\beta = -0,452$ нм и для полидиметилсилоксана $\beta = 0,405$ нм. Отсюда коэффициент Флори — Фокса в толуоле при низких температурах для углеводородных бирадикалов $\alpha = 1,24$ и для диметилсилоксановых $\alpha = 1,36$. Эти значения α характерны для хорошего растворителя. Теория диффузионного контроля внутримакромолекулярных реакций дана в работе [9]. Согласно ра-

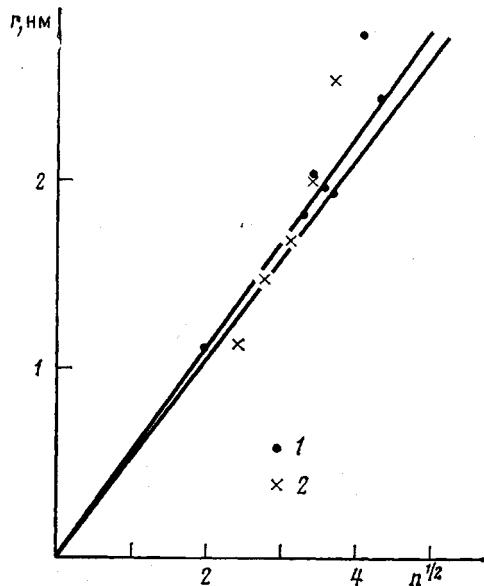


Рис. 3

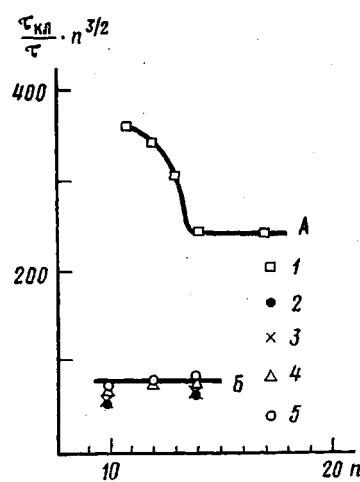


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость расстояния между концевыми группами бирадикалов от $n^{1/2}$ в толуоле при 77 К: 1 — $(\text{CH}_2)_2(\text{COOR})_2$, 2 — $\text{RO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m-\text{R}$

Рис. 4. Зависимость $(\tau_{\text{кл}}/\tau)n^{3/2}$ от числа звеньев бирадикала n в толуоле при 0—70 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 60° (5). А — $(\text{CH}_2)_2(\text{COOR})_2$; Б — $\text{RO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m-\text{R}$

боте [9], частота столкновений концевых групп линейной цепной молекулы равна

$$v = \gamma \left(\frac{3}{2\pi\alpha^2\beta^2 n} \right)^{\frac{1}{2}} 4\pi r_0 D, \quad (2)$$

где v — частота столкновений концевых групп, r_0 — сумма радиусов концевых групп, D — коэффициент взаимной диффузии одной группы относительно другой, γ — коэффициент, близкий к 1. Формула (2) согласуется с экспериментальными данными для внутримолекулярной передачи электрона в углеводородных анион-радикалах при числе звеньев больше 10 [10]. Справедливость соотношения (1) для изученных олигомеров позволяет применить к ним формулу (2), которую удобно представить в виде

$$vn^{\frac{1}{2}} = \text{const} \quad (3)$$

В соотношении (3) предполагается, что коэффициент α не зависит от длины цепи, как это найдено в [7] для олигомеров стирола в толуоле. Если $\tau_{\text{кл}}$ не зависит от n , то поскольку $v \approx 1/\tau$, соотношение (3) можно записать в виде

$$(\tau_{\text{кл}}/\tau)n^{\frac{3}{2}} = \text{const} \quad (4)$$

На рис. 4 представлены зависимости $(\tau_{\text{кл}}/\tau)n^{\frac{3}{2}}$ для углеводородных и

диметилсилоановых бирадикалов от числа связей в цепи при разных температурах. Из графика следует, что соотношение (4) выполняется для диметилсилоановых олигомеров и при $n > 13$ для углеводородных олигомеров.

Справедливость соотношения (4) для изученных бирадикалов подтверждает, что время жизни в «клетке», по-видимому, не зависит от длины цепи олигомера.

Из табл. 2 и рис. 4 видно, что величина $(\tau_{\text{кл}}/\tau)n^{3/2}$ не зависит от температуры в интервале 0–70°. Вероятно, это является следствием одинаковой зависимости $\tau_{\text{кл}}$ и τ от температуры. Независимость времени жизни в «клетке» от длины цепи является аргументом в пользу того, что $\tau_{\text{кл}}$ не зависит также от природы цепи. Если последнее предположение выполняется, то параметр $(\tau_{\text{кл}}/\tau)n^{3/2}$ (для данных радикальных фрагментов и растворителя) может служить характеристикой частоты столкновений концевых групп, т. е. относительной динамической гибкости олигомеров [10]. Из рис. 4 видно, что параметр $(\tau_{\text{кл}}/\tau)n^{3/2}$ для углеводородных олигомеров в ~3 раза больше, чем для диметилсилоановых олигомеров. Для получения достоверных данных о динамической гибкости олигомеров в растворе необходимо изучение зависимости времени жизни в «клетке» от природы цепи.

Авторы благодарят Н. С. Ениколопова за постановку вопроса и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970, с. 69.
2. Шапиро А. Б., Баймагамбетов К., Гольдфельд М. Г., Розанцев Э. Г. Длинноцепочечные иминоксильные бирадикалы. – Ж. органич. химии, 1972, т. 8, № 11, с. 2263.
3. Parmon V. N., Kokorin A. I., Zhidomirov G. M. and Zamaraev K. I. On the mechanism of spin exchange in long-chain nitroxide biradicals. – Molecular Phys., 1975, v. 30, N 3, p. 695.
4. Пармон В. Н., Кокорин А. И., Жидомиров Г. М. Стабильные бирадикалы. М.: Наука, 1980.
5. Кокорин А. И., Замараев К. И., Григорян Г. Л., Иванов В. П., Розанцев Э. Г. Измерение расстояний между парамагнитными центрами в твердых растворах иминоксильных радикалов, бирадикалов и спин-меченых белков. – Биофизика, 1972, т. 17, вып. 1, с. 34.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
7. Kirste R. G., Wild G. Lösungseigenschaften von Polymethylmethacrylat und Polystyrol aus Röntgenkleinwinkelmessungen. – Macromol. Chem., 1969, B. 121, S. 174.
8. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Осинина Л. А. Диффузия и вязкость олигомеров диэтиленгликольадипината. – Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 277.
9. Козлов С. В. Диффузионный контроль внутримакромолекулярных реакций. – Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 642.
10. Szwarc M. and Shimada K. ESR studies of flexibility of polymeric chains in solution. – J. Polymer Sci: Polymer Symp. Ed., 1974, N 46, p. 193.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.II.1980