

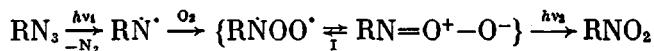
УДК 541(14+64)

**О ФОТООКИСЛЕНИИ
2,6-ДИ-(4'-АЗИДОБЕНЗАЛЬ)ЦИКЛОГЕКСАНОНА
В СЛОЯХ ПОЛИСТИРОЛА**

**Треушичков В. М., Фролова Н. В., Гусарская Н. Л.,
Олейник А. В.**

Методами ЭПР и спектрофотометрии изучены кинетические особенности фотоокисления 2,6-ди-(4'-азидобензаль)циклогексанона (ДЦГ) в слоях ПС. Обнаружена зависимость выхода продуктов фотолиза ДЦГ от предыстории образцов. Показано, что в случае реакции нитренов в триплетном состоянии, образующихся при фотолизе ДЦГ, со связями C—H полимера и молекулярным кислородом образование новых связей может происходить не только по атому азота, но и по другим атомам, на которых возможна локализация ненасыщенной валентности в зависимости от конфигурационного состояния молекулы. Переход от одной конфигурации к другой лимитируется в слоях ПС конфигурационной диффузией, что определяет зависимость выхода продуктов фотолиза ДЦГ в слоях ПС от микрорежистности матрицы. Обнаружено явление стабилизирующего действия одного типа радикалов на другой, в котором значительная роль отводится молекулярному кислороду.

Ранее было показано [1, 2], что при фотолизе ароматических азидов в полимерных матрицах под действием света малой интенсивности в присутствии кислорода при комнатной температуре в отличие от низких температур (77 K) не образуется нитросоединений. Этот результат не противоречит схеме фотоокисления ароматических азидов [3]



Действительно, поскольку превращение промежуточного продукта I в RNO₂ осуществляется фотохимически, а интермедиат I является довольно активным и способен, например, отрывать атом водорода от связей C—H полимера [1, 2], образование нитросоединений может быть действительно маловероятным событием при высоких температурах. С понижением температуры скорость химической стадии уменьшается, и больший вес приобретает фотохимическая реакция.

Как показано в работе [1], механизм фотоокисления ароматических азидов в слоях полимера определяется не только природой азida, но и свойствами полимерной матрицы, в связи с чем возникает необходимость в изучении данной реакции для ряда конкретных случаев. В данной работе рассмотрено фотоокисление 2,6-ди(4'-азидобензаль)циклогексанона (ДЦГ) в слоях ПС. Этот диазид находит широкое применение как фоточувствительный бифункциональный мономер, образующий при облучении поперечные связи в полимерах [4].

При изучении механизма фотоокисления ДЦГ в слоях ПС использовали кинетические методы исследования фотохимических реакций, спектрофотометрию и метод ЭПР. При анализе спектрофотометрических данных широко использовали установленное ранее в работах [2, 5] соответствие между положением точки пересечения спектральных кривых азидов до и после облучения (или любого другого физического воздействия, способного приводить к разложению азida) и выходом продуктов фотоокисления азидов.

При получении пленок ПС с ДЦГ использовали растворы, содержащие 1,2 г ПС и 0,045 г ДЦГ в 9 мл толуола. Их наносили центрифугированием на стеклянные подложки или пленки из лавсана (для записи спектров ЭПР) и сушили в течение 20 мин при 80° (способ 1) или 24 ч при 20° (способ 2). Слои получали нанесением свежеприготовленных растворов (тип А) или выдержанных в темноте при комнатной температуре в течение не менее 30 сут (тип Б). Часть экспериментов проводили

с ПС, дополнительно покрытым слоем из ПВС, который наносили также центрифугированием, используя 0,5%-ный водный раствор ПВС. Таким образом, используемые в работе слои ПС с ДЦГ отличались предысторией: так, слои типа А1 наносили из свежеприготовленного раствора и сушили при 80° в течение 20 мин. Далее в статье использованы эти обозначения. Толщины слоев находились в пределах 1,5–1,9 мкм. Методика эксперимента и характеристика полимера описаны в работах [2, 5].

На основании лит. данных [6, 7] обычно считают, что основными продуктами фотолиза ароматических азидов в полимерных матрицах в отсутствие кислорода могут быть только первичные или вторичные амины, соотношение между которыми определяется жесткостью матрицы. В случае генерирования при фотолизе азидов нитренов в триплетном состоянии образование аминов предполагает, что оба неспаренных электрона в молекуле преимущественно локализованы на атоме азота и, следовательно, образование новых связей, в частности в результате отрыва атома водорода от связей С–Н полимера, может происходить только по атому азота. Последнее принимают при анализе большинства химических реакций с участием ароматических нитренов в триплетном состоянии [8].

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что в случае реакции нитренов в триплетном состоянии со связями С–Н полимера или с молекулярным кислородом образование новых связей может происходить не только по атому азота, но и по другим атомам нитрена, на которых возможна локализация ненасыщенной валентности в различных конфигурационных состояниях молекулы.

При фотолизе ДЦГ в пленках ПС, покрытых слоем ПВС, состав продуктов зависит от способа приготовления. В слоях типа А1, А2 и Б2 образуются продукты, максимум поглощения которых смешен по сравнению с ДЦГ в сторону длинных волн (рис. 1, кривая 2). Это согласуется с предположением о превращении азидов при облучении в слоях полимера в соответствующие амины. При замещении азидной группы на аминную в ароматических соединениях максимум поглощения, соответствующий наименьшему $\pi-\pi^*$ -переходу, смещается в длинноволновую область [9]. Совершенно иная картина наблюдается при фотолизе ДЦГ в слоях ПС типа Б1. В этом случае образуются продукты, максимум поглощения которых смешен по сравнению с исходным в коротковолновую область (рис. 1, кривая 3). При фотолизе ДЦГ в слоях ПС таких типов образуются сравнимые по интенсивности, но отличающиеся по форме сигналы ЭПР (рис. 2). В случае слоев типа Б1 спектр ЭПР представляет собой синглет с шириной 18 Гц, который по форме близок к лоренцевой линии, тогда как в случае слоев типа А1, А2, Б2 спектр ЭПР состоит из симметричной линии, на которую наложена сравнительно малоинтенсивная асимметричная. Важно отметить, что форма симметричной линии в этом случае ближе к гауссовой, чем к лоренцевой. Это свидетельствует о наличии неоднородного уширения и может быть обусловлено регистрацией огибающей нескольких линий.

Наиболее значительным результатом данной серии экспериментов является установление возможности образования при фотолизе ДЦГ в слоях ПС продукта, максимум поглощения которого по сравнению с исходным азидом, а тем более с соответствующими аминами смешен в коротковолновую область. Образование такого продукта мы связываем с реакцией нитренов в триплетном состоянии со связями С–Н полимера.

О radicalном механизме взаимодействия нитренов с полимером свидетельствуют образование свободных радикалов при фотолизе ДЦГ в ПС и тот факт, что в отсутствие кислорода в слоях ПС любых типов не образуется ни свободных радикалов, ни продуктов, максимум поглощения которых находился бы в более коротковолновой области, чем у исходного азида. Спектр ЭПР, представляющий собой симметричную линию, следует отнести, таким образом, к макрорадикалам ПС, образующимся в результате отрыва атомов водорода от связей С–Н полимера нитренами в триплетном состоянии [1, 2]. В синглетном состоянии нитрены внедряются в связи С–Н полимера с образованием вторичных аминов и свободных радикалов не образуют. Реакция в синглетном состоянии, как прави-

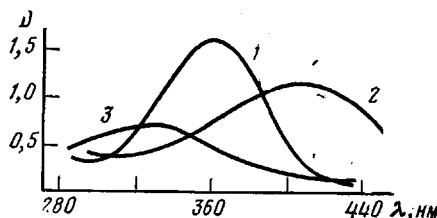


Рис. 1

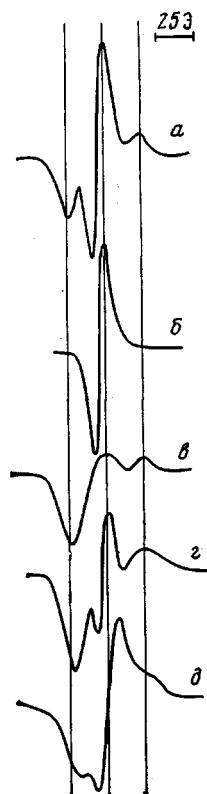


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения пленок ПС с ДЦГ, покрытых слоем ПВС, до (1) и после облучения для пленок типа А1, А2, Б2 (2) и Б1 (3)

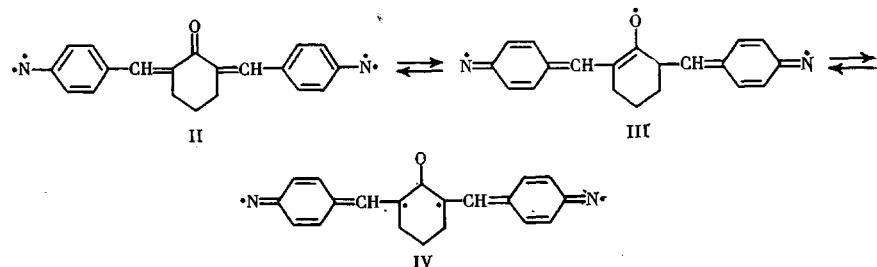
Рис. 2. Спектры ЭПР облученных пленок ПС с ДЦГ: а – после облучения светом низкой интенсивности при $E \ll E_{\text{крит}}$ (см. уравнение (2)); б – то же при $E \gg E_{\text{крит}}$; в – предполагаемый спектр перекисных радикалов, полученный вычитанием спектров а и б; г – после фотоокисления и прогревания слоев типа Б1 выше 90°; д – после облучения пленок типа А1, А2, Б2, покрытых слоем ПВС

Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР фотоокисленного ДЦГ в пленках типа А1, А2, Б2 (1) и Б1 (2) от продолжительности вакуумирования при остаточном давлении 2 Па

ло, проходит только в отсутствие кислорода. Возникающие при фотолизе азидов нитрены в синглетном состоянии в присутствии кислорода быстро переходят в триплетное и реагируют с полимером по радикальному механизму [10].

При фотолизе азидов в жестких полимерных матрицах возможно образование только двух типов продуктов реакций нитренов – со связями С–Н полимера и с молекулярным кислородом [1, 2, 11]. В пленках типа Б1, покрытых слоем ПВС, при фотолизе ДЦГ не обнаружено продуктов присоединения молекулярного кислорода к нитренам. Об этом свидетельствует отсутствие в спектрах ЭПР характерной для перекисных радикалов асимметричной линии, а также положение точки пересечения спектральных кривых до и после облучения, не зависящее от интенсивности света. При наличии реакции присоединения кислорода к нитренам наблюдается S-образная зависимость положения точки пересечения указанных кривых от интенсивности света [1, 2]. Покрытие пленок ПС, содержащих ДЦГ, слоем ПВС обеспечивает такие условия, при которых концентрация кислорода в слоях ПС достаточно велика, чтобы скорость перехода нитренов из синглетного в триплетное состояние превышала скорость их реакции с полимером, но, с другой стороны, мала, чтобы сделать заметным образование продуктов присоединения кислорода к нитренам.

Образование при фотолизе ДЦГ в ПС продуктов, максимум поглощения которых смешен по сравнению с ДЦГ в коротковолновую область, вероятно, связано с разрывом цепи сопряжения в молекуле. В триплетном состоянии динитрен, образующийся при фотолизе ДЦГ, может реагировать со связями C—H полимера в одной из возможных конфигураций с учетом способности нитренов в триплетном состоянии принимать хиноидную структуру [8]



В случае реакции динитрена в конфигурации II со связями C—H полимера основными продуктами являются амины, тогда как в случае конфигураций III и IV — имины. Образование иминов сопровождается разрывом цепи сопряжения в молекуле, что и объясняет смещение полосы поглощения продукта в коротковолновую область. В случае реакции динитрена в конфигурации IV со связями C—H полимера следует ожидать более значительного смещения максимума поглощения в коротковолновую область, чем для III.

Основное допущение для трактовки полученных данных состоит в том, что характер продуктов, образующихся при фотолизе ДЦГ в ПС, определяется конфигурацией нитрена непосредственно в процессе протекания реакции. Первоначально нитрен образуется в конфигурации II, однако не эта конфигурация, видимо, является равновесной для нитрена в триплетном состоянии, а одна из конфигураций III или IV. Переход от II к III (или IV) связан с переходом молекулы от плоской конфигурации к объемной, обусловленным изменением характера гибридизации соответствующих атомов углерода. Такой переход сопряжен с пространственным перемещением одной части молекулы по отношению к другой и, вполне вероятно, в условиях твердого состояния определяется конфигурационной диффузией и зависит от жесткости матрицы в микрообласти, включающей молекулу азива. Таким образом, состав продуктов, образующихся при фотолизе азива в слоях полимера, зависит от двух конкурирующих процессов: конфигурационной диффузии в направлении к равновесной конфигурации нитрена в триплетном состоянии и реакцией нитрена со связями C—H полимера. В жестких матрицах первый процесс сильно затруднен, и нитрены реагируют со связями C—H полимера в неравновесной конфигурации. Такая картина характерна для слоев типа А1, А2, Б2, тогда как в слоях типа Б1 нитрены реагируют с полимером уже в равновесной конфигурации, что может быть обусловлено избирательным растворением азива в областях полимера с пониженной плотностью упаковки [5]. Приведенные результаты хорошо согласуются с данными, полученными при изучении фотолиза ДЦГ в растворах. Так, например, в присутствии кислорода в толуоле (концентрация азива $\sim 10^{-5}$ моль/л) при фотолизе ДЦГ образуются, судя по спектрам поглощения, такие же продукты, как и в слоях типа Б1, поскольку в растворителях низкой вязкости мало вероятны реакции нитренов в неравновесных конфигурациях.

Изложенные выше закономерности проявляются и в реакциях нитренов с молекулярным кислородом. При фотолизе ДЦГ в пленках ПС без защитного слоя ПВС образуются свободные радикалы, спектр ЭПР которых представляет собой наложение двух линий — симметричной и асимметричной (рис. 2); ранее они были отнесены соответственно к макро-радикалам полимера и перекисным радикалам — продуктам фотолиза ази-

да [1, 2]. Выход перекисных радикалов Φ , согласно данным работ [1, 2], в зависимости от интенсивности облучения E определяется соотношениями

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_{\max} & \text{при } E \leq E_{\text{крит}} \\ (\Phi_{\max} - \Phi_{\min}) B \sqrt{\frac{P_{O_2}}{E}} / h_0 + \Phi_{\min} & \text{при } E > E_{\text{крит}}, \end{cases} \quad (1)$$

где Φ_{\max} и Φ_{\min} — максимальное и минимальное значение выхода; P_{O_2} — парциальное давление кислорода; h_0 — толщина полимерной пленки. Критическая величина интенсивности света определяется как

$$E_{\text{крит}} = B^2 P_{O_2} / h_0^2, \quad (2)$$

где $B = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^{3/2} \text{с}^{-1/2}$ — эмпирическая константа.

Аналогичным образом зависит от интенсивности света и положение точки пересечения спектральных кривых слоев ПС с ДЦГ до и после облучения. Наибольший выход макрорадикалов, как и для перекисных, наблюдается при облучении светом с $E \leq E_{\text{крит}}$. Эти данные свидетельствуют о наличии реакции присоединения молекулярного кислорода к нитренам и являются общими для слоев любых типов. Имеются, однако, некоторые количественные отличия. Так, для пленок А1, А2, Б2 наблюдаемые значения Φ_{\max} в 1,3—1,5 раза больше, чем в слоях типа Б1 (рис. 3). Положение точек пересечения спектральных кривых этих слоев до и после облучения светом с $E \leq E_{\text{крит}}$ различно (рис. 4). Спектры поглощения слоев после облучения подобны, но в слоях Б1 явно образуется меньше «длинноволнового» продукта, чем в пленках типа А1, А2, Б2. Вероятно, в слоях Б1 наряду с продуктом окисления нитрена, который обуславливает появление указанного выше спектра ЭПР и поглощение света в области $\lambda > 340$ нм, образуется другой продукт, не обладающий парамагнитными свойствами и способностью поглощать свет в этой области спектра. С точки зрения развивающихся представлений, образование такого продукта можно рассматривать как результат присоединения молекулярного кислорода к нитрену по двум атомам углерода в конфигурации IV, приводящего к трансаннулярной перекиси.

Устойчивость этих двух типов продуктов фотоокисления ДЦГ в ПС различна. Если после облучения светом с $E \leq E_{\text{крит}}$ образцы подвергнуть вакуумированию, то в слоях типа Б1 происходит уменьшение концентрации свободных радикалов и увеличение оптической плотности при $\lambda > 340$ нм (рис. 3, 4), тогда как для типов А1, А2, Б2 не наблюдается никаких изменений. Существенно, что после вакуумирования в течение 2 ч спектры поглощения слоев типа Б1 практически совпадают с соответствующими спектрами слоев типа А1, А2, Б2.

При нагревании на воздухе пленок ПС с фотоокисленным ДЦГ были получены результаты, зависящие от способа приготовления образцов. Так, нагревание слоев Б1 при $T < 90^\circ$ приводит к увеличению концентрации как перекисных, так и макрорадикалов до некоторого постоянного значения, совпадающего с концентрацией радикалов в слоях типа А1, А2, Б2 (рис. 5). Соответственно изменяются и спектры поглощения слоев Б1. При выдерживании слоев типа А1, А2, Б2 при тех же температурах не было обнаружено каких-либо изменений.

При выдерживании слоев ПС ($T > 90^\circ$) концентрация свободных радикалов заметно уменьшается, причем кинетика гибели их носит ступенчатый характер (рис. 5). Остаточная концентрация свободных радикалов, которая не изменяется затем при длительном нагревании, определяется температурой и тем меньше, чем выше температура. Различия между типами слоев состоят в том, что в А1, А2, Б2 при нагревании форма линии спектра остается неизменной, тогда как в слоях типа Б1 она существенно изменяется (рис. 2). При изменении спектров поглощения слоев первых трех типов наблюдается изобестическая точка, тогда как в случае Б1 ее нет.

Полученные данные показывают, что один из продуктов фотоокисления (предположительно, трансаннулярная перекись) значительно менее устойчив, чем второй, и сравнительно легко распадается. При нагревании на воздухе он превращается в продукт, спектр ЭПР которого содержит асимметричную компоненту, а в отсутствие кислорода распадается без образования парамагнитных частиц. Второй продукт, который, согласно данным ЭПР, является перекисным радикалом, обладает удивительно высокой стабильностью и сохраняется в слоях ПС в течение многих суток при комнатной и даже более высоких температурах.

При объяснении столь высокой стабильности перекисных радикалов следует принять во внимание, что сами по себе они не стабильны и существуют в ПС только в присутствии макрорадикалов. Как правило, кон-

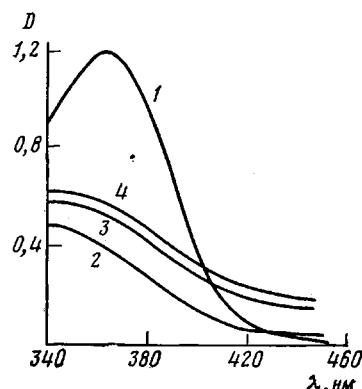


Рис. 4

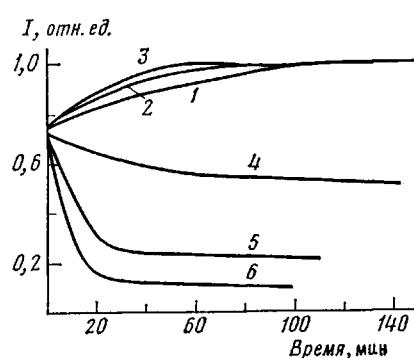


Рис. 5

Рис. 4. Изменение спектра поглощения фотоокисленного ДЦГ в пленках типа Б1 в ходе вакуумирования при 20° и остаточном давлении 2 Па: 1 – до облучения, 2 – перед вакуумированием, 3 – через 1,5 и 4 – через 2,5 ч вакуумирования

Рис. 5. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР фотоокисленного ДЦГ в пленках типа Б1 от продолжительности прогревания на воздухе при 45 (1), 65 (2), 85 (3), 110 (4), 130 (5) и 140° (6)

центрации перекисных и макрорадикалов в слоях при действии того или иного фактора изменяются подобным образом. Можно получить слои ПС, содержащие только макрорадикалы, но не было ни одного случая, когда в слоях ПС были бы только перекисные радикалы (запись спектров ЭПР проводили при комнатной температуре). Вероятно, имеет место стабилизирующее действие одного типа радикалов на другой, механизм которого может быть представлен следующим образом. В условиях твердого состояния такие процессы, как конфигурационные изменения молекулы или ориентирование одной молекулы относительно другой, и собственно реакция часто не могут происходить одновременно, как в газах и жидкостях. Для протекания реакции, как уже отмечалось, необходима определенная конфигурационная подстройка (ориентация) молекул. Все, что препятствует принятию той или иной конфигурации, будет препятствовать и протеканию соответствующей реакции. С другой стороны, протеканию какой-то реакции благоприятствует определенная, характерная для данной реакции взаимная ориентация реагентов. Создание условий для протекания только одной реакции приведет к фиксации соответствующей конфигурационной ориентации реагентов, что будет проявляться в кажущемся увеличении времени жизни обоих реагентов. Устойчивость реагентов в данном случае представляется нам в большей степени кинетической, чем термодинамической. В исследуемом здесь случае можно допустить образование такой ориентации продукта фотолиза азива по отношению к одному из фрагментов макромолекулы полимера, при которой между двумя радиальными центрами (на макромолекуле и на продукте фотолиза ДЦГ) происходит столь быстрый обмен кислородом, что другие реакции с участием этих центров не в состоянии конкурировать с ним. Поскольку протекание этих реакций определяется конфигурационной диффузией, такое состоя-

ние может сохраняться в течение длительного времени. Таким образом, основная роль в стабилизации радикалов отводится молекулярному кислороду, который, пребывая то у одного, то у другого центра, препятствует переориентации молекул, рекомбинации радикалов, развитию цепной реакции окисления полимера и другим возможным реакциям. В этом аспекте становится понятным, почему при разложении трансаннулярных перекисей в отсутствие кислорода концентрация радикалов в слоях уменьшается, а в присутствии кислорода, напротив, возрастает.

Несомненно, что изложенные в данной статье представления носят преимущественно качественный характер, тем не менее можно надеяться, что они могут оказаться полезными при разработке основ стереоспецифического синтеза путем реакций в твердых матрицах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 24, с. 338.
2. Треушников В. М., Померанцева Л. Л., Фролова Н. В., Олейник А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, № 5, с. 929.
3. Brinen J. S., Singh B. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 24, p. 6623.
4. Фотохимические процессы в слоях/Под ред. Ельцова А. В. Л.: Химия, 1978. 232 с.
5. Треушников В. М., Померанцева Л. Л., Фролова Н. В., Зеленцов С. В., Олейник А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, № 3, с. 484.
6. Reiser A., Leyshon L. J., Johnston L. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, № 8, p. 2389.
7. Reiser A., Willets F. W., Terry G. C., Williams V., Marly R. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, № 12, p. 3265.
8. Reiser A., Wagner H. M. In: The Chemistry of Azido group. L.-N. Y.-Sydney-Toronto: Interscience Publ., 1971, p. 441.
9. Reiser A., Bowes G., Horne R. J. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, № 11, p. 3162.
10. Олейник А. В., Треушников В. М., Фролова Н. В. Ж. научн. и прикладн. фотограф. и кинематограф., 1975, т. 20, № 5, с. 361.
11. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 620.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
10.II.1981

ON PHOTOOXIDATION OF 2,6-DI-(4'-AZIDOBENZAL)CYCLOHEXANONE IN POLYSTYRENE LAYERS

Treushnikov V. M., Frolova N. V., Gusarskaya N. L., Oleinik A. V.

Summary

The kinetic features of photooxidation of 2,6-di-(4'-azidobenzal)cyclohexanone (DCH) in PS layers have been studied by ESR and spectrophotometry methods. The dependence of the yield of products of DCH photolysis on the prehistory of samples was found. For the reaction of nitrenes in triplet state being formed at DCH photolysis with C-H bonds of a polymer and with molecular oxygen the formation of new bonds can proceed not only with the participation of nitrogen atom, but also of other atoms being capable to localize the unsaturated valency depending on the configurational state of the molecule. The transition from one configuration to another is limited in PS layers by configurational diffusion resulting in the dependence of the yield of products of DCH photolysis in PS layers on the microrigidity of the matrix. The phenomenon of the stabilizing action of one type of radicals on another one was detected with significant role of molecular oxygen.