

УДК 541.64:543.51

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
Термоокислительной деструкции низкомолекулярных
соединений, моделирующих строение сетчатых
полимеров на основе диэпоксидов
и ароматических аминов**

*Зархина Т. С., Зеленецкий А. Н., Зархин Л. С.,
Кармилова Л. В., Прут Э. В.*

При увеличении времени воздействия кислорода на низкомолекулярные соединения, моделирующие строение сетчатых полимеров на основе диэпоксидов и аминов, снижается температура появления продуктов, идентичных продуктам термического разложения полимеров в вакууме. Наиболее высокотемпературным является процесс дегидратации. Образование продуктов, ММ которых в 1,5–2,5 раза выше ММ исходного соединения, обусловлено взаимодействием алкильных, ароматических и аминильных радикалов с исходными соединениями по реакции гомолитического замещения в ароматическое ядро.

В предыдущей работе [1] изучена термоокислительная деструкция сетчатых полимеров на основе диэпоксидов и ароматических аминов, а также низкомолекулярных соединений, моделирующих их строение. Данные ЭПР-спектроскопии и ТГА показали, что ароматические аминогруппы ингибируют процесс термоокисления полимеров и тем самым повышают их термостойкость.

Данная работа посвящена детальному исследованию механизма инициированной кислородом деструкции низкомолекулярных соединений, моделирующих строение сетчатых полимеров, полученных из диглицидиловых эфиров и ароматических аминов.

2-Окси-3-феноксипропиламин – $C_6H_5NHCH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$ (I) моделирует строение полимера, содержащего непрореагировавшие аминогруппы. Бис-(2-окси-3-феноксипропиламин) – $C_6H_5N[-CH_2CH(OH)CH_2O-C_6H_5]_2$ (II) моделирует узел и алифатическую цепочку полимера, не содержащего непрореагировавшие аминогруппы. Синтез соединений I и II описан в работе [2]. Окисление соединений I и II проводили в атмосфере кислорода при давлении $P_{O_2} = 59,18$ кПа и 120° в запаянных ампулах с отростком, в который вымораживали при -196° летучие газообразные продукты деструкции, затем их анализировали методом ГЖХ. Твердый остаток анализировали методом полевой масс-спектрометрии. Окисление соединения I проводили при четырех экспозициях: 0,3, 1, 2 и 8 ч, окисление соединения II – при экспозиции 8 ч, что связано с его низкой реакционной способностью при взаимодействии с кислородом, отмеченной ранее [1]. Анализ твердого остатка методом полевой масс-спектрометрии описан в работе [3]. Для каждой экспозиции в кислороде все масс-спектры конденсированного остатка, снятые в диапазоне температур $25-330^\circ$ с интервалом $25-30^\circ$, были условно разделены на две группы – низкотемпературные (от 25 до $120-150^\circ$) и высокотемпературные (от $180-200^\circ$ до 330°), что позволило «отделить» продукты, накопившиеся в процессе окисления от продуктов их последующей деструкции при нагревании в вакууме. Затем было проведено сложение масс-спектров по интенсивности в каждой температурной группе для данной экспозиции в кислороде и получено два суммарных масс-спектра – низкотемпературный и высокотемпературный (рис. 1 и 2).

Продукты деструкции исследуемых соединений сгруппированы в табл. 1 и 2. Принятая в таблицах классификация продуктов основана на характерных изменениях в молекулярной структуре исследуемых модельных соединений, происходящих в ходе их окисления и деструкции. Обнаруженные на модельных соединениях изменения молекулярного

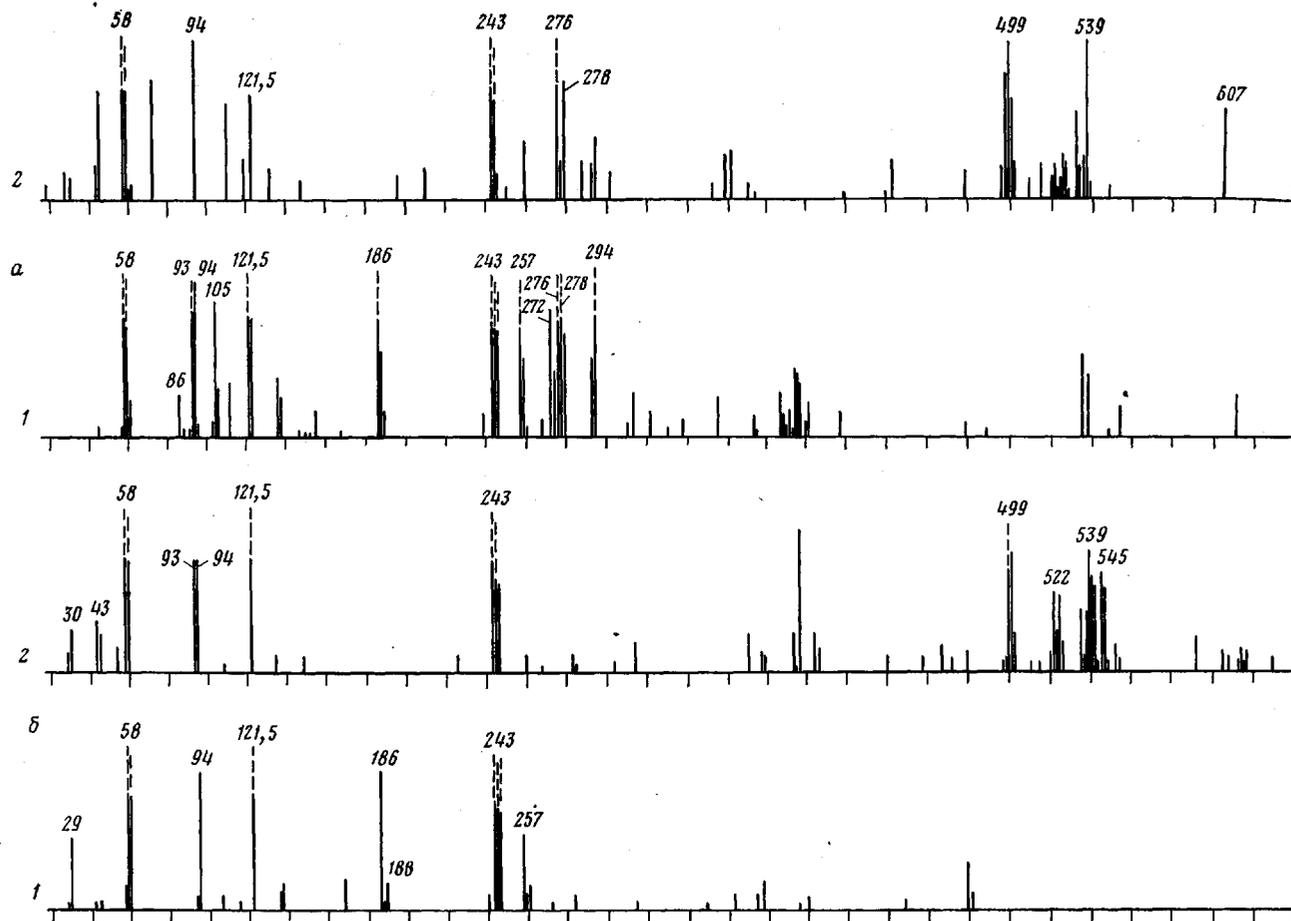


Рис. 1. Суммарные полевые масс-спектры продуктов термоокислительной деградации модельного соединения I при 50-150 (1) и 250-400° (2) (а); 80-130 (1) и 170-400° (2) (б); 50-140 (1) и 200-400° (2) (в), 15-180 (1) и 220-400° (2) (г). Выдержка в атмосфере кислорода 20 мин (а), 1 (б), 2 (в) и 8 ч (г)

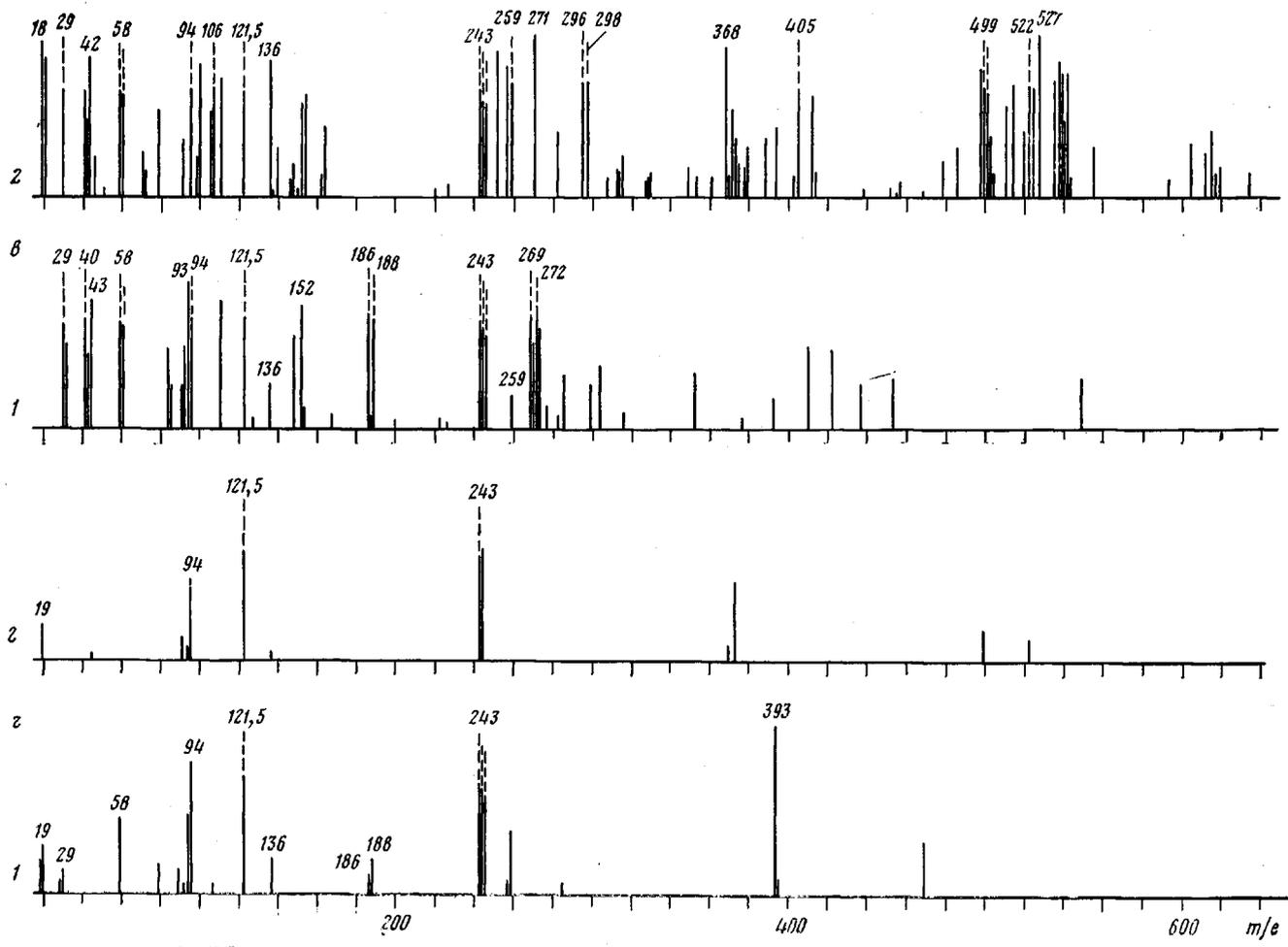


Рис. 1а, б

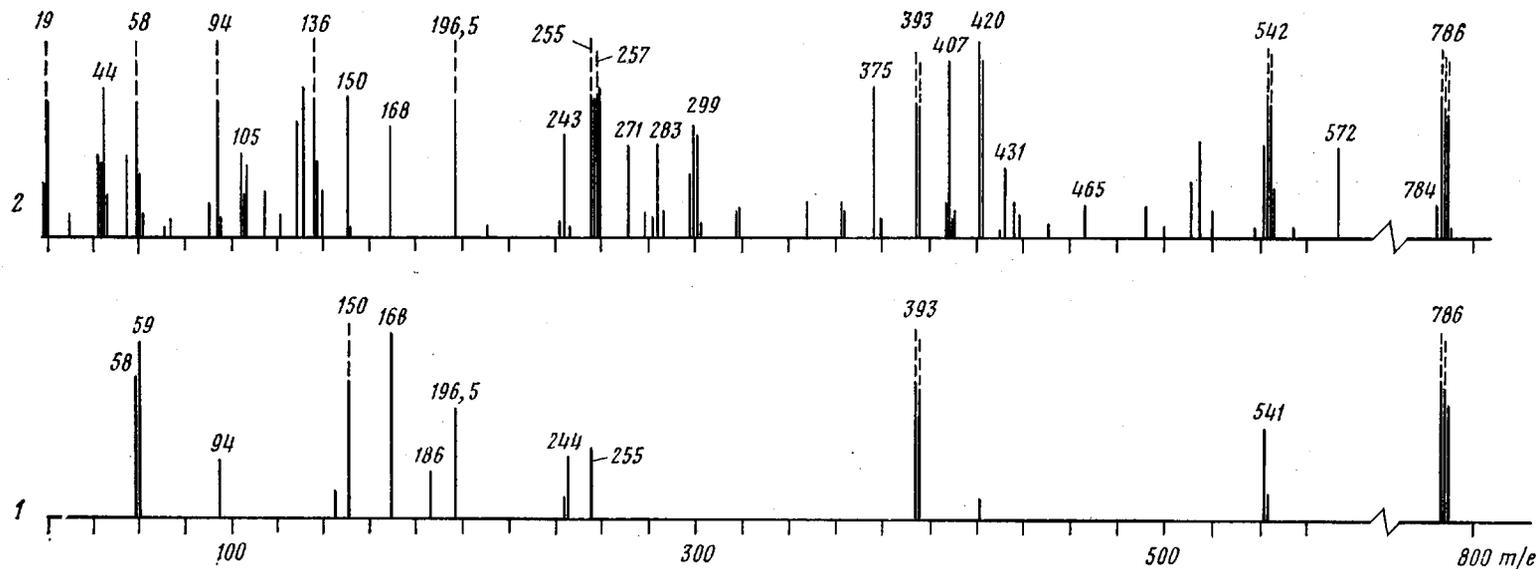
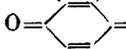
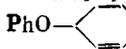


Рис. 2. Суммарные масс-спектры продуктов термоокислительной деструкции модельного соединения II при 15–120 (1) и 150–400° (2). Выдержка в атмосфере кислорода 8 ч

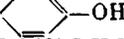
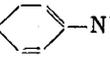
Продукты термоокислительной деструкции соединения I
 (R=PhOCH₂CH(OH)CH₂-, R'=PhOCH₂C(O)CH₂-, R''=PhOCH=CHCH₂-)

m/e	Структура
А. Продукты распада алифатической цепи	
18, 19	H ₂ O, H ₃ O ⁺
28-30	CO, H ₂ C=O
40, 41	CH ₃ C=CH, CH ₂ =C=CH ₂
42-44	H ₂ C=C=O, CH ₂ =CHCH ₃ , CH ₃ CH=O
54, 56	CH=C-CH=O, CH ₂ =CHCH=O
58, 59	(CH ₃) ₂ CO, CH ₂ =CHCH ₂ OH, HC(O)CHO
60, 61	HOCH ₂ CHO, H ₃ CCH(OH)CH ₃
70, 72	CH=C-C(O)OH, CH ₂ =CHC(O)OH
77	HOCH ₂ C(O)OH (76)
90, 91	HOС(O)C(O)OH, CH(O)CH(OH)CH ₂ OH
93, 94	PhNH ₂ , PhOH
105, 106	PhN=CH ₂ , PhN+H=CH ₂
108, 110	PhOCH ₃ , HOC ₆ H ₄ OH
121,5	PhNHCH ₂ CH(OH)CH ₂ OPh (M ⁺⁺)
134	PhOCH=C=O, PhOCH=CHCH ₃
136	PhOCH ₂ CHO
147	PhN=CHC(O)CH ₃
149	PhNHCH ₂ C(O)CH ₃
150*, 152	PhOCH ₂ CH(OH)CH ₃
167	PhNHCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH
225, 226	PhNHCH ₂ CH=CHOPh
243, 244	PhNHCH ₂ CH(OH)CH ₂ OPh (M ⁺)
Б. Нераспавшиеся продукты, содержащие присоединенный кислород	
257	PhN(OH)CH ₂ C(O)CH ₂ OPh PhNHCH(OH)C(O)CH ₂ OPh PhNHCH ₂ C(O)CH(OH)OPh PhN(→O)=CHCH(OH)CH ₂ OPh
258	PhN(O)CH ₂ CH(OH)CH ₂ OPh
259	PhN(OH)CH ₂ CH(OH)CH ₂ OPh PhNHCH(OH)CH(OH)CH ₂ OPh PhNHCH ₂ CH(OH)CH(OH)OPh PhN(→O)=CHC(O)C(O)OPh
269	PhN(O)CH ₂ C(O)C(O)OPh
270	PhN(→O)=CHC(O)CH(OH)OPh
271	PhN(O)CH ₂ C(O)CH(OH)OPh
272	PhN(OH)CH(OH)CH(OH)CH ₂ OPh
275	PhN(OH)CH ₂ CH(OH)CH(OH)OPh
283	O=  =NC(O)C(O)C(O)OPh
В. Продукты распада с участием радикалов, не содержащих присоединенный кислород	
186	PhNHC ₆ H ₄ OH (185), PhOC ₆ H ₄ OH
188	PhO-  -OH
269	PhOCH ₂ CH=CHN(Ph)CH(OH)CH ₃
277-279	PhNH(-C ₆ H ₄ O-) ₂ H, Ph(-C ₆ H ₄ O-) ₂ H
283	R'N(Ph)C(O)CH ₃ , CH ₃ CHCH ₂ OC ₆ H ₄ NPh $\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \qquad \text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NPh} \end{array}$
359*, 361	R''N(Ph)C ₆ H ₄ OCH ₂ CH ₂ OH
368	PhNHC ₆ H ₄ NH(-C ₆ H ₄ O-) ₂ H
540, 541	CH ₃ CH(OH)CH ₂ NHC ₆ H ₄ N(R)C ₆ H ₄ R'
607	R'N(-C ₆ H ₄ NH-) ₂ (-C ₆ H ₄ O-) ₂ H $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{RNHC}_6\text{H}_4\text{NC}_6\text{H}_4\text{NCH}_2\text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}' \qquad \text{Ph} \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}'\text{NC}_6\text{H}_4\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{Ph} \qquad \text{R}' \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$
615, 613*	
616	

m/e	Структура
Г. Продукты реакций с участием радикалов, содержащих присоединенный кислород	
83, 84	$O=CH-CH=CH-CH=O$ (84)
86, 88	$CH_2CH=CHC(O)OH, HC(O)C(O)CH_2OH$
98, 99	$HC(O)C(O)CH_2CH=CH_2$ (98)
293	$PhN(OH)(-C_6H_4O-)_2H$
296, 298	$R^1C_6H_4NHCH_2C(O)CH_3$ (297)
315, 313 *	$PhN(R)CH(OH)C(O)CH_3$
372	$R''NC_6H_4NCH=CHCH_2$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ H \quad Ph \quad OH \\ \quad \quad \\ O \quad HO \quad O \\ \quad \quad \\ HCCCHNC_6H_4NCHCCH_2OH \end{array}$
373	$HCCCHNC_6H_4NCHCCH_2OH$
374	$PhNC_6H_4OCH_2CCH_2NC(O)CH_3$ $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ H \quad O \quad Ph \quad O \\ \quad \quad \\ HCCCHNC_6H_4NCHCCH_2OH \end{array}$
377	$PhOC_6H_4OCH_2CH=CHNCH(OH)CH_2$ $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ Ph \quad OH \quad Ph \quad OH \end{array}$
394, 392*	$CH_2(OH)CH_2NHC_6H_4N(-O)PhR$
393	R_2NPh, RC_6H_4NHR
468	$PhOC_6H_4NHC_6H_4N(R)C(O)CH_3$
478	$PhOCH_2CCH=NC_6H_4NC_6H_4OPh$ $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ O \quad R \quad R \quad R \quad R \quad Ph \\ \quad \quad \quad \quad \\ CH=CHCH_2OH \end{array}$
499-501	$NC_6H_4N, NC_6H_4N, N-N-O$ $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \quad \quad \\ R \quad Ph \quad OH \quad Ph \quad Ph \quad R \end{array}$
514	$R^1NC_6H_4NCH(OH)CHCH_2OPh$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ OH \quad Ph \quad OH \\ \quad \quad \\ O \quad O \quad C \end{array}$
521	$PhOCCNC_6H_4NCCH=CHOPh$ $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ O \quad O \quad Ph \quad O \\ \quad \quad \\ PhOCCNC_6H_4NCCH=CHOPh \end{array}$
524, 522 *	$PhOCHCCNC_6H_4NCCH=CHOPh$ $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ OH \quad O \quad Ph \quad O \\ \quad \quad \\ PhOCHCCNC_6H_4NCCH=CHOPh \end{array}$
525	$PhOC(O)CC(O)NC_6H_4NRPh$ $\begin{array}{c} \quad \\ O \quad OH \end{array}$
526	$PhOC(O)CC(O)NC_6H_4NRPh$
535	$PhNH(-C_6H_4O-)_4CH(OH)CH(OH)CH_3$
536	$H_3CCH(OH)CH(OH)(-C_6H_4O-)_5H$
545, 543 *	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ OH \quad O \quad OH \quad OPh \end{array}$
541 *, 539 *	$PhOCHCHCHNC_6H_4NCHCCH_2$ $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ OH \quad OH \quad Ph \quad O \\ \quad \quad \quad \\ OH \quad OH \quad OH \quad OPh \end{array}$
537 *	
546, 544 *	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ OH \quad OH \quad Ph \quad O \\ \quad \quad \quad \\ OH \quad OH \quad OH \quad OPh \end{array}$
542 *, 540 *	$PhOCHCHCHNC_6H_4NCHCCH_2$ $\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ OH \quad OH \quad Ph \quad O \\ \quad \quad \quad \\ OH \quad OH \quad OH \quad OPh \end{array}$
538 *	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ OH \quad O \quad O \end{array}$
605	$PhOCHCHCHNC_6H_4NC_6H_4OPh$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ OH \quad OH \quad R'' \end{array}$

* Продукты с ММ, уменьшенной на 2, 4, 6 и т. д. единиц, образуются по реакции дегидрирования.

Продукты термоокислительной деструкции соединения II
 (R=PhOCH₂CH(OH)CH₂-, R'=PhOCH₂C(O)CH₂-, R''=PhOCH=CHCH₂-)

m/e	Структура
А. Продукты распада алифатической цепи	
18, 19	H ₂ O, H ₃ O ⁺
42	CH ₂ =C=O, CH ₂ =CHCH ₃
43-45	CH ₃ CH=O, CO ₂
54	CH=C-CH=O
58, 59	(CH ₃) ₂ C=O, HC(O)CHO, CH ₂ =CHCH ₂ OH
60	HC(O)CH ₂ OH, CH ₃ CH(OH)CH ₃
74	CH ₃ C(O)CH ₂ OH, HC(O)C(O)OH, HC(O)CH ₂ CH ₂ OH
93, 94	PhNH ₂ , PhOH
105, 106	PhN=CH ₂ , PhN ⁺ H=CH ₂
107, 108	PhOCH ₂ ⁺ , PhN=O, PhNHCH ₃
121	PhN=CHOH
136, 137	PhOCH ₂ CHO, PhNHCH ₂ CH ₂ OH
150, 151	PhOCH ₂ C(OH)=CH ₂ ⇌ PhOCH ₂ C(O)CH ₃
168, 169	PhOCH(OH)CH(OH)CH ₃
196,5	NR ₂ (M ⁺⁺)
243, 241 *	PhNHR
255	PhN(→O)=CHC(O)CH ₂ OPh, PhN(OH)CH=CHC(O)OPh
258, 256 *	PhN(O)R
257	PhN(→O)=CHCH(OH)CH ₂ OPh
271	PhN(CH ₃)CH ₂ C(O)CH(OH)OPh PhN(→O)=CHC(O)CH(OH)OPh
283	PhN(R')CH ₂ CH=O
297	PhN(R')C(O)CH=O
299, 300	PhN(R')CH(OH)CH=O
317, 318	PhNCH ₂ CH(OH)CH(OH)OPh CH(OH)CH ₂ OH
375, 376	PhN(R)CH=CHCH ₂ OPh
393	PhNR ₂ (M ⁺)
Б. Нераспавшиеся продукты, содержащие присоединенный кислород	
409, 407 *	PhNCH ₂ CHCH(OH)OPh R OH
405 *	PhN[-CH ₂ C(O)CH(OH)OPh] ₂
421	PhN{C(O)C(O)C(O)OPh}
431	PhN{CH ₂ C(O)C(O)OPh}
435	PhN{C(O)C(O)CH(OH)OPh CH ₂ C(O)CH(OH)OPh}
В. Продукты реакций с участием радикалов, не содержащих присоединенный кислород	
186	PhOC ₆ H ₄ OH ⇌ PhO-  =O
188	PhO-  -OH
284	PhOCH ₂ C(O)C ₆ H ₄ N=CHC(O)CH ₃
346	PhN(R')N(CH ₃)Ph
364	PhOCH ₂ CH(OH)C ₆ H ₄ NHR''
465	R'NHC ₆ H ₄ N(Ph)R'' (464)
511	PhOCH ₂ CH(OH)C ₆ H ₄ NRR''
543, 541 *	RC ₆ H ₄ NR ₂
784	PhOCH ₂ CH(OH)CH-  -NR ₂ PhNR
786	PhOCH ₂ CH(OH)CH-  -NR ₂ PhNR

Г. Продукты реакций с участием радикалов, содержащих присоединенный кислород

<i>m/e</i>	Структура
114	$\text{HC(O)CH(OH)CH=CHCHO}$, $\text{HC(O)C(O)CH=CHCH}_2\text{OH}$
128, 131	$\text{HC(O)C(O)CH=CHC(O)OH} \rightleftharpoons \text{HOOC(O)C(O)CH=CHCH=O}$
145	$\text{HOOC(O)C(O)CH=CHC(O)OH}$
346	$\text{PhN(O)CH=CHC(O)OC}_6\text{H}_4\text{OPh}$
362	$\text{PhN}(\rightarrow\text{O})(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH}_2$
375	$\text{PhNC}_6\text{H}_4\text{N}(\rightarrow\text{O})\text{C(O)CH(OH)CH}_2$
	$\begin{array}{c} \text{HOCHC(O)C(OH)H}_2 \quad \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
420, 421	$\text{PhNCH(OH)C(=O)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}'$
436	$\text{PhN(O)CH(OH)C(O)CH(OH)OC}_6\text{H}_4\text{R}'$
513	$\text{PhOC}_6\text{H}_4\text{N}[-\text{CH}_2\text{C(O)CH(OH)OPh}]_2$
519	$\text{R}''\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_6\text{H}_4\text{N(O)C(O)C(O)CHO}$
	$\begin{array}{c} \text{CH(OH)CH(OH)C(O)OH} \\ \\ \text{RC}_6\text{H}_4\text{NC}_6\text{H}_4\text{N(O)C(O)C(O)CHO} \end{array}$
537	
	$\begin{array}{c} \text{CH(OH)CH(OH)C(O)OH} \\ \\ \text{CH(OH)CH(OH)C(O)OH} \end{array}$
553	
	$\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_4\text{N(O)C(O)C(O)CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH(OH)CH(OH)CH}_2\text{OPh} \end{array}$
572	
	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$

* Продукты с ММ, уменьшенной на 2, 4, 6 и т. д. единиц, образуются по реакции дегидрирования.

строения в процессе термоокислительной деструкции моделируемого полимера могут привести, во-первых, к частичному распаду полимерной сетки с уменьшением плотности сшивки и образованием низкомолекулярной фракции, во-вторых, к повышению жесткости нераспавшихся алифатических фрагментов вследствие появления в их структуре дополнительных полярных групп, образующихся в результате присоединения кислорода и, в-третьих, к возникновению новых связей в полимерах за счет реакций радикального замещения в ароматическое ядро, альдольной конденсации и др.

В табл. 1, А и 2, А приведены продукты распада соединений I и II соответственно, образовавшиеся при термоокислительной и термической деструкции и отражающие процесс распада сетчатого полимера. В табл. 1, Б и 2, Б приведены нераспавшиеся продукты окисления соединений I и II соответственно, содержащие присоединенный кислород. Появление в алифатических фрагментах дополнительных полярных гидроксильных и карбонильных групп приводит к уменьшению гибкости цепей и энергии связей С—С. В табл. 1, В и 2, В приведены продукты, образующиеся при участии радикалов, не содержащих присоединенный кислород, в реакции радикального замещения в ароматическом ядре. Эта реакция приводит к образованию в распавшейся полимерной сетке новых связей, тяжелой ароматической фракции и кокса. Продукты радикального замещения в ароматическое кольцо, содержащие нитрозо-, гидроксильные и кетогруппы, образовавшиеся в процессе окисления, приведены в табл. 1, Г и 2, Г.

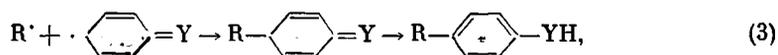
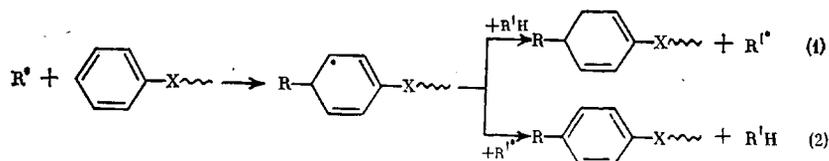
Ранее было показано, что соединения I и II при нагревании в вакууме не распадаются вплоть до 200°. Относительно высокая летучесть соединений I и II не позволила изучить их термическую деструкцию при более высоких температурах. При нагревании в вакууме менее летучего модель-

ного соединения N,N,N',N' -тетра-(3-фенокси-2-оксипропил)-*m*-фенилендиамин $[\text{PhOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-]_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OPh}]_2$ (III) были зарегистрированы продукты разрыва связей $\text{C}_\beta - \text{C}_\alpha\text{N}$ ($m/e=136$ при 225°), $\text{C}-\text{O}$ ($m/e=614$ при 250°), $\text{C}-\text{N}$ ($m/e=558$ при 300°) и $\text{C}_\beta - \text{C}_\alpha\text{O}$ ($m/e=107$ при 300°) [3, 4]. В результате предварительного окисления соединений I и II в их масс-спектрах уже при $80-120^\circ$ обнаружены пики тех же продуктов, что и при термической деструкции соединения III в вакууме. Такое понижение температуры появления продуктов деструкции подтверждает предположение об иницированном характере термической деструкции полимеров и модельных соединений [3].

Несмотря на небольшую глубину окисления соединений I и II (молекулярные пики исходных соединений более чем в 50 раз интенсивнее пиков продуктов деструкции), среди продуктов их деструкции присутствуют соединения с окисленной структурой, имеющие на один алифатический фрагмент $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ до трех атомов присоединенного кислорода (табл. 1, Б и 2, Б). Поскольку такие структуры термически нестабильны, можно предположить, что окисление какой-либо одной связи $\text{C}-\text{H}$ облегчает окисление соседних связей.

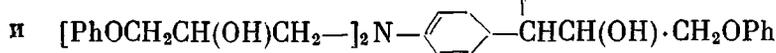
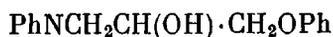
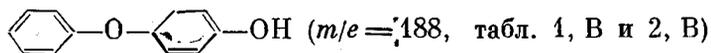
При идентификации масс-спектров мы полагали, что накопившиеся при окислении в небольшом количестве гидроперекисные структуры [1] в условиях снятия масс-спектров (глубокий вакуум) распадаются и среди регистрируемых продуктов отсутствуют.

Важный результат окисления — образование тяжелых продуктов с массой, превышающей в 1,5–2,5 раза массу исходного соединения (табл. 1, В, Г и 2, В, Г), максимальный выход которых наблюдается при экспозиции в кислороде 1–2 ч. В процессе окисления образуется большое количество алкильных, феноксильных и аминильных радикалов, которые наряду с диспропорционированием активно участвуют в реакциях рекомбинации, а также гомолитического замещения в ароматическое кольцо по следующей схеме:



где $\text{R}^\bullet = \cdot\text{CH}_3, \cdot\text{N}, \cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$; $\text{X}=\text{O}$ или NH , $\text{Y}=\text{O}$ или NR .

По реакции (1) образуются продукты



($m/e = 786$, табл. 2, В), а по реакциям (2) и (3) — $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$

$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($m/e = 186$, табл. 1, В и 2, В) и $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($m/e = 185$, табл. 1, В).

Реакция замещения в ароматическое ядро имеет энергию активации выше, чем реакции рекомбинации и диспропорционирования. Однако наличие продуктов с $m/e=188$ и 786 (табл. 1, В и 2, В), интенсивности которых превышают интенсивности пиков $m/e=186$ и 784 , свидетельствует в пользу протекания реакций (1) и (2). Как следует из состава продуктов (табл. 1, В, Г и 2, В, Г), в реакции замещения в ароматическом ядре уча-

ствуют главным образом относительно стабильные аминильные и феноксильные радикалы. Однако образование в большом количестве продукта с $m/e=786$ указывает на участие в этой реакции также алкильных радикалов, концентрация которых, по-видимому, увеличивается при предварительном окислении. При отсутствии предварительного окисления продукты типа циклодиенильных производных не обнаружены.

С увеличением выдержки в кислороде концентрация образующихся в реакции передачи цепи аминильных и алкильных радикалов возрастает с увеличением концентрации гидроперекисей [1], инициирующих радикально-цепной процесс, а затем убывает вследствие их быстрого превращения в алкоксильные радикалы. Видимо, поэтому выход тяжелых продуктов, образующихся в результате реакций гомолитического замещения в ароматическое кольцо с участием аминильных и алкильных радикалов, с увеличением времени окисления проходит через максимум при экспозиции 1–2 ч (рис. 1).

Предварительное окисление приводит также к образованию фрагментов, содержащих больше трех атомов углерода в алифатической цепи, которые не были обнаружены ранее [3, 4] среди продуктов термической деструкции. Можно предположить, что продукты с $m/e=84, 86, 88$ и 98 (табл. 1, Г) и с $m/e=114, 128, 145$ (табл. 2, Г) образуются в результате взаимодействия ацильных радикалов — продуктов окисления и деструкции цепи со стабильными радикалами алифатической цепи (например, ацильными и аминильными) или с продуктами присоединения ацильных радикалов по двойным связям. Так, радикал $\sim\text{XCH}_2\dot{\text{C}}=\text{O}$, образовавшийся в результате передачи цепи на карбонильную группу продукта $\sim\text{XCH}_2\text{CH}=\text{O}$, реагирует с фрагментом $\sim\text{NCH}=\text{CHCH}_3$ — продуктом дегидратации

и разрыва связей C—O с образованием радикала $\sim\text{XCH}_2\dot{\text{C}}(\text{=O})\text{CH}(\text{—N})$.

$\cdot\text{CHCH}_3$, который после разрыва связей X—C и N—C дает продукт $\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{=O})\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ($m/e=84$). При более глубоком окислении образование фрагментов, содержащих более трех атомов углерода в алифатической цепи, возможно также с участием гликолевого альдегида ($m/e=60$)

и его производных, например $\sim\text{XCH}_2\dot{\text{C}}(\text{=O})\text{H} \rightarrow \text{XCH}(\dot{\text{O}})\text{C}(\text{=O})\text{H} \rightarrow \text{O}=\text{CHCH}(\text{=O}) \rightarrow \text{CH}(\text{=O})\dot{\text{C}}(\text{=O})$, $\text{CH}(\text{=O})\dot{\text{C}}(\text{=O}) + \sim\text{NCH}=\text{CHC}$.

$\cdot(\text{=O})\text{H} \rightarrow \text{CH}(\text{=O})\text{C}(\text{=O})\text{CH}(\text{—N})\dot{\text{C}}\text{HC}(\text{=O})\text{H} \rightarrow \text{HC}(\text{=O})\text{C}(\text{=O})\text{CH}=\text{CHC}(\text{=O})\text{H}$ ($m/e=112$) или по реакции $\text{CH}(\text{=O})\dot{\text{C}}(\text{=O}) + \sim\text{NCH}=\text{CHCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HC}(\text{=O})\text{CH}(\text{=O})\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ ($m/e=114$).

Реакция радикала $\sim\text{XCH}_2\dot{\text{C}}(\text{=O})$ с аллильным радикалом $\sim\text{NCH}=\text{CHCH}_2$ приводит к продукту $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{—N})\dot{\text{C}}(\text{=O})\text{CH}_2\text{X}$, который, окисляясь по CH_2 -группе с распадом алкоксильного радикала по связи C—X, превращается в присутствии кислорода в продукт $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{—N})\cdot$.

$\cdot\text{C}(\text{=O})-\text{C}(\text{=O})\text{H}$ и далее после разрыва связи C—N в продукт $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\dot{\text{C}}(\text{=O})\text{C}(\text{=O})\text{H}$ ($m/e=98$). Рекомбинация ацильного радикала с аминильным приводит к фрагментам $\text{PhN}\dot{\text{C}}(\text{=O})\text{CH}_3$ ($m/e=283$ (табл. 1, В), $m/e=374, 468$ (табл. 1, Г)). Фрагмент $\sim\text{NCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ($m/e=269$ (табл. 1, В) и $315, 313, 377$ (табл. 1, Г)) образуется в результате альдольной конденсации гликолевого альдегида $\text{HC}(\text{=O})\text{CH}_2\text{OH}$ с группой —NH—.

Приведенные выше реакции являются реакциями относительно стабильных радикалов аллильного типа, сопряженных с n -орбиталью гетероатома и π -орбиталью двойной связи карбонильной группы.

Интенсивные пики с $m/e=257$, 269 и 271 (табл. 1, Б) идентифицируются нами как продукты со структурой нитрена $\text{PhN}(\rightarrow\text{O})=\text{CH}$, а пики с $m/e=275$, 259 и 257 (табл. 1, Б) соответствуют, по-видимому, производным гидроксиламина $\text{PhN}(\text{OH})\text{CH}_2$, образующегося в результате превращений нитроксильного радикала $\text{PhN}(\text{O})\text{CH}_2$ ($m/e=258$, 270, 272 (табл. 1, Б)). Накопление радикалов при окислении полимеров с избытком групп $-\text{NH}-$ и модельного соединения I показано в [1]. Образованию нитроксила сопутствует окисление метиленовых и $\text{CH}-\text{OH}$ -групп, о чем свидетельствует накопление карбонильных групп при термоокислении полимера [1, 5]. Однако скорость окисления аминогрупп намного выше [1], что позволяет приписывать пикам с $m/e=258$, 270 и 272 структуры нитроксильных радикалов.

Стабилизирующее действие N-оксидов, нитренов и ароматических NH-групп обсуждалось ранее [1, 3]. Именно стабилизирующим действием аминогруппы можно объяснить меньшую глубину окисления соединения I по сравнению с соединением II. Так, в масс-спектрах соединения I присутствуют пики с $m/e=28-30$, соответствующие CO и H_2CO , в то время как более глубокое окисление соединения II приводит к образованию CO_2 ($m/e=44$). Более глубокое дегидрирование алифатической цепи в соединении II приводит к образованию продуктов типа пропинала ($m/e=54$), который в спектре продукта I встречается вместе с пропеналем ($m/e=56$). В масс-спектре продукта II наблюдается большое количество кетосодержащих продуктов, в частности кетокислот, в то время как в масс-спектрах продукта I присутствует большое количество оксизамещенных продуктов, в частности оксикислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жорина Л. А., Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Каракозова Е. И., Кармилова Л. В., Кумпаненко Е. Н., Мельников В. П., Нечволодова Е. М., Прут Э. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2799.
2. Веденяпина Н. С., Кузнецова В. П., Зеленецкий А. Н., Плохоцкая Л. А., Иванов В. В., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Ениколопан Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 9, с. 1956.
3. Зархина Т. С., Зеленецкий А. Н., Зархин Л. С., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопан Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 584.
4. Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 360.
5. Keenan M. A., Smith D. A. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, p. 1009.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.IX.1982

A MASS-SPECTROMETRIC STUDY OF THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS, MODELLING THE STRUCTURE OF NETWORK POLYMERS DERIVED FROM DIEPOXIDES AND AROMATIC AMINES

Zarkhina T. S., Zelenetski A. N., Zarkhin L. S.,
Karmilova L. V., Prout E. V.

Summary

On increasing the duration of oxygen treatment of the low-molecular compounds, modelling the structure of network polymers derived from diepoxides and amines, the temperature at which the products identical to the products of thermal decomposition of the polymers in vacuum appeared, was found to decrease. The most high-temperature process was the dehydration. The formation of the products with MM 1.5–2.5 times higher than MM of the initial compound was supposed to be due to the interaction of alkyl, aroxyl and aminyl radicals with the initial compounds via the reaction of homolytic substitution into aromatic nucleus.