

УДК 541(64+127):547.1

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРБЕНОВ В ПОЛИМЕРАХ

© 1997 г. Е. Я. Давыдов, А. П. Воротников, В. П. Пустошный,  
Г. Б. Парийский, Г. Е. Заиков

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117997 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 27.05.97 г.  
Принята в печать 23.06.97 г.

Рассмотрены особенности кинетики и механизма радикальных реакций, инициированных карбенами в твердых полимерах. Дисперсия клеточных расстояний между карбеновым центром и связями C–H макромолекул определяет кинетическую незквивалентность триплетных карбенов в низкотемпературной реакции отрыва атома водорода. Взаимодействие арилкарбенов в кластерах при низких температурах приводит к образованию бирадикалов. Выход бирадикалов является мерой неравномерности распределения в полимерах предшественника карбенов. Структурная модификация полимера при наполнении оказывает сильное влияние на кинетику термической гибели карбенов. Кинетические данные позволяют определить толщину граничных слоев в наполненных полимерах.

### ВВЕДЕНИЕ

С реакциями карбенов связаны различные методы тонкого органического синтеза, широко используемые в практических целях. Современное состояние и перспективы развития этой области химии обобщены в монографии [1]. Сравнительно недавно карбены нашли применение в области высокомолекулярных соединений, а именно, для функционализации макромолекул с целью получения полимерных материалов с требуемыми механическими, химическими, экологическими свойствами [2–4]. Преимущества применения карбеновых реакций для химической модификации заключаются в их селективности и достаточно мягких условиях проведения этих реакций. Наиболее часто для генерирования карбенов используют термические, термокатализитические и фотохимические реакции диазосоединений, которые протекают при умеренных температурах (~80°C), а также под действием ближнего УФ-или видимого света. Механизм реакций карбенов в замороженных органических соединениях имеет существенные отличия от механизма в жидкой и газовой фазах. Эти различия являются фундаментальным свойством твердофазных реакций и обусловлены зависимостью реакционной способности активных частиц от физической структуры матрицы [5].

Несмотря на огромный научный материал, посвященный карбеновым реакциям в газах и жид-

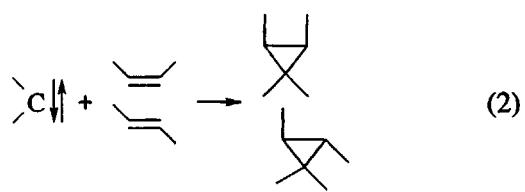
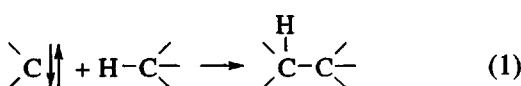
костях, количественные кинетические данные об этих процессах в твердых полимерах крайне ограничены. Вопрос о природе эффекта полимерной матрицы на реакционную способность карбенов требует подробного рассмотрения. Существенной особенностью твердых полимеров является их структурно-физическая неоднородность, которая может влиять на состав продуктов и кинетику реакций карбенов. Так, структурная неоднородность может приводить к неравномерному распределению низкомолекулярных добавок, в частности предшественников карбенов. Это в свою очередь влияет на эффективность конкурентных путей превращения карбенов. Другим проявлением структурной неоднородности полимеров является широкое распределение по частотам и амплитудам молекулярных движений [6], а также по взаимным пространственным конфигурациям реагирующих карбенов и химических связей макромолекул.

Структурно-физические факторы определяют влияние полимерной среды на кинетику и механизм реакций карбенов. Особенности механизма этих реакций могут содержать информацию о молекулярной организации полимеров на уровне клеточного окружения. В этой связи исследование механизма карбеновых реакций можно рассматривать в качестве инструмента изучения макроструктуры полимера.

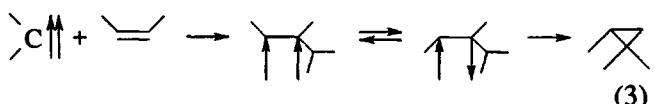
В настоящей работе обобщены исследования реакционной способности карбенов в полимерах. Рассмотрена возможность применения клеточных реакций карбенов для определения структурно-физических факторов, определяющих кинетическую неэквивалентность частиц в элементарных реакциях переноса атома водорода и реакциях с участием радикальных пар.

### ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ НА МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ КАРБЕНОВ

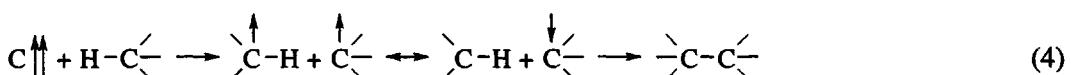
Реакционная способность карбенов определяется их спиновым состоянием [7]. Синглетный карбен может внедряться в ординарные химические связи по одностадийному механизму, либо стереоспецифично присоединяться к алканам с образованием циклопропанов



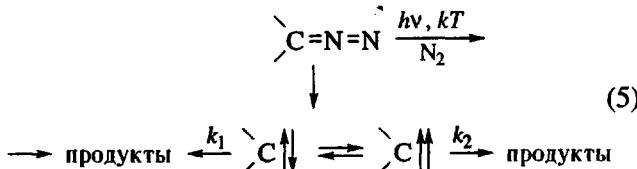
Правило сохранения спина нарушает одностадийное взаимодействие. Поэтому присоединение триплетных карбенов к алканам протекает нестереоспецифично, так как вращение вокруг связи C-C происходит быстрее, чем интеркомбинационная конверсия [8]



В результате реакции триплетных карбенов со связями C-H образуются радикальные пары, которые рекомбинируют в синглетном состоянии



В общем случае превращения карбенов можно представить следующей формальной схемой [9]:



Переход от газовой фазы и жидкостей к замороженной органической матрице способствует релаксации карбенов из возбужденного синглетного состояния в основное триплетное и, следовательно, увеличению эффективности превращения карбенов по механизму отрыв-рекомбинация (реакция (4)). Матричный эффект такого типа наблюдали для реакций карбенов с алканами [10] и спиртами [11]. При изменении фазы не только спиновое состояние карбенов, но и структурно-физические характеристики (объем, форма молекул матрицы и предшественника карбенов) могут влиять на кинетику и состав продуктов реакции.

Ярким примером пространственно-ориентационного эффекта в химии карбенов является зависимость селективности реакции внедрения дифенилкарбена (ДФК) в различные связи C-H изопропанола при 77 К от природы предшественников карбена [12]. Этот эффект вытекает из пространственно-конфигурационного соответствия предш-

ственника и матричных молекул спирта, определяемого их относительными размерами.

Характерной особенностью клеточной реакции термической гибели триплетных карбенов в твердой фазе, связанной с отрывом атома водорода от окружающих молекул (4), является кинетическая неэквивалентность частиц. Как следствие, кинетика гибели ДФК в замороженных органических стеклах (77 К) зависит от продолжительности стадии фотохимического генерирования карбенов [13]. Эффективная константа скорости гибели понижается с увеличением времени фотолиза. Объяснение этого результата дано в рамках концепции структурной неоднородности реакционных клеток матрицы. Реакционная способность карбенов зависит от локальных ориентаций в клетках, так что каждой ориентации соответствует определенная константа скорости. В реакционной системе распределение по константам скорости меняется по мере исчезновения наиболее предпочтительных ориентаций. Из-за сильного затруднения молекулярных движений при низких температурах благоприятные ориентации карбенов не регенерируются, и распределение становится все менее и менее активным.

Специфика влияния молекулярной организации среды на реакции карбенов в триплетном состоянии вытекает из двухстадийного механизма их превращения – реакция (4). Динамика этих стадий одного

процесса испытывают влияние окружения различным образом. Действительно, для переноса атома водорода необходимо сближение карбена и связи C–H до 0.3–0.4 нм. В результате первой стадии образуется первичная триплетная радикальная пара, которая может рекомбинировать только в синглетном состоянии. Частота синглет-триплетной конверсии в радикальной паре составляет  $10^8 \text{ с}^{-1}$  [14]. Маломасштабная молекулярная подвижность, обусловленная вращательными движениями небольших групп, имеет частоты того же порядка [15]. Таким образом, спиновая динамика радикальной пары находится в одной временной шкале с молекулярной динамикой, способной обеспечить малые перемещения и повороты радикалов в парах для рекомбинации. В то же время экспериментально определенные константы скорости гибели триплетных карбенов при 77 К в различных органических матрицах очень малы ( $10^{-3}$ – $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) [16]. Эффективные кинетические параметры имеют очень низкие значения:  $E \approx 12 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg k_0 = 5.4$ . Такие значения аррениусовских параметров указывают на туннельный механизм переноса атома водорода [17]. Главную роль в этом механизме играют ориентация триплетного карбена в реакционноспособное состояние и межмолекулярные колебания в матрице.

Следует подчеркнуть, что существуют принципиальные различия между радикальными парами – активными промежуточными частицами в процессе гибели карбенов и радикальными парами, стабилизованными в органических стеклах [18] и полимерах [19]. Первый тип представляет собой лабильные радикальные пары, время жизни в клетке которых сравнимо с временем спиновой эволюции ( $\sim 10^{-3} \text{ с}$ ). Высокая скорость рекомбинации таких радикальных пар обусловлена, по-видимому, двумя причинами: малым расстоянием между радикалами (0.3 нм) и запаздыванием в твердой фазе релаксационного процесса перегибридизации химических связей по отношению к элементарному акту переноса атома водорода [20]. Радикальные пары второго типа сравнимы по стабильности с изолированными радикалами. Для них характерны расстояния между радикалами 0.5–0.8 нм. Образование таких радикальных пар в карбеновых реакциях может быть связано с молекулярной релаксацией радикальных пар первого типа.

Таким образом, реакции в основном триплетном состоянии по механизму (4) типичны для карбенов в стеклах. В некоторых системах такая закономерность может быть объяснена в контексте синглет-триплетного равновесия (реакция (5)) и увеличения заселенности триплетного состояния карбенов при низких температурах. Однако ряд литературных данных нельзя объяснить этими представлениями, необходимо учитывать дей-

ствие пространственно-ориентационных и молекулярно-динамических факторов со стороны ближайшего клеточного окружения.

## КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГИБЕЛИ КАРБЕНОВ В ПОЛИМЕРАХ

### Неэкспоненциальная кинетика гибели триплетных карбенов

Серия работ, посвященных низкотемпературной гибели карбенов, была проведена в стеклообразных и поликристаллических низкомолекулярных объектах [13, 21, 22]. Во всех системах для процесса гибели наблюдали неэкспоненциальную кинетику, которая подчиняется уравнению

$$N(t) = N_0 \exp(-Bt^{0.5}), \quad (6)$$

( $B$  – параметр, зависящий от температуры). Кинетика гибели циклогексадиеновых карбенов (ЦГК) в ПММА при 77–160 К также описывается соотношением (6) [23]. Детальный анализ процессов с такой кинетикой приведен в работе [24]. Объяснение неэкспоненциальной кинетики дано в рамках представления о дисперсии констант скоростей. В общем случае временная зависимость концентрации частиц представлена в виде

$$N(t) = N_0 \int \rho(k) \exp(-kt) dk, \quad (7)$$

где  $\rho(k)$  – распределение по константам скоростей. Уравнению (6) удовлетворяет функция

$$\rho(k) = \frac{b}{k^{1.5}} \exp\left(\frac{b^2}{4k}\right) \quad (8)$$

Эта функция имеет максимум при  $k' = b^2/6$  – наиболее вероятном значении константы скорости.

Иную кинетику наблюдали для гибели ДФК в ПММА и ди-*трет*-бутилциклогексадиенонкарбенов (ДБГК) [25, 26]. В широкой температурной области 77–183 К соотношение (6) не соблюдается, а кинетические кривые спрямляются в координатах  $N/N_0 - \ln t$  (рис. 1). Такое описание характерно для процессов с кинетической остановкой [27]. В этом случае функция распределения определяется уравнением

$$\rho(k) = \frac{1}{k \ln(k_{\max}/k_{\min})} \quad (9)$$

Здесь  $k_{\max}$ ,  $k_{\min}$  представляют граничные значения констант скоростей. Функция  $\rho(k)$  согласуется с широким распределением карбенов по их реакционной способности, а именно,  $\ln(k_{\max}/k_{\min}) = 13$  для

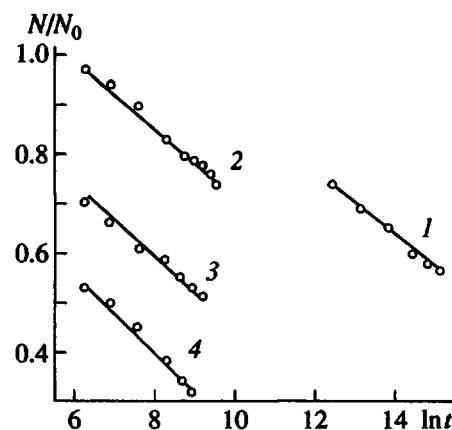


Рис. 1. Кинетика гибели ДБГК в ПММА при 77 (1), 100 (2), 115 (3) и 131 К (4).

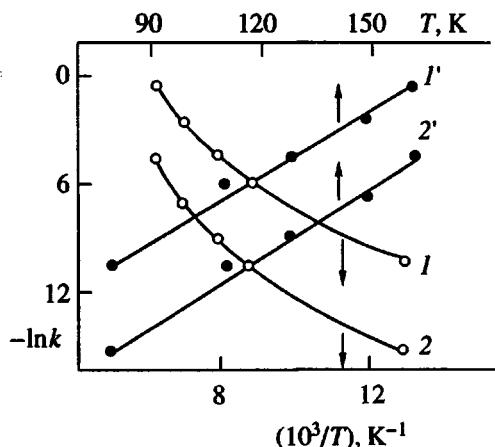


Рис. 2. Температурные зависимости  $k_{\max}$  (1, 1') и  $k_{\min}$  (2, 2') гибели ЦГК в ПММА.

ДФК в ПММА при 77 К. Кинетическое соотношение с учетом выражения (9) имеет вид

$$\frac{N}{N_0} = \frac{-\ln k_{\min} t}{\ln(k_{\max}/k_{\min})} \quad (10)$$

Следует отметить, что функция (8) легко аппроксимируется (9), когда  $k > k'$ . Это приближение вполне реалистично для узкого распределения по константам скоростей:  $\ln(k_{\max}/k_{\min}) < 10$ . Значение  $k_{\min}$  соответствует значению  $k'$  функции (8). Величину  $k_{\max}$  можно определить из начальной скорости гибели. Таким способом, используя близость функций (8) и (9) для неширокого распределения, можно оценить величины  $k_{\max}$  и  $k_{\min}$  в случае кинетики, описываемой соотношением (6).

Существенное влияние пространственно-ориентационных факторов на кинетическую неэквивалентность триплетных карбенов вытекает из сравнения реакционных способностей ЦГК и

ДБГК в ПММА. Ширина распределения по константам скоростей для гибели ЦГК  $\ln(k_{\max}/k_{\min}) \sim 5$  при 77 К. В тех же условиях для ДБГК  $\ln(k_{\max}/k_{\min}) \sim 13$ . По всей видимости, объемные трет-бутильные заместители создают большее многообразие взаимных ориентаций триплетного карбена и связей С–Н полимерной матрицы, что в свою очередь является причиной более широкого распределения по реакционной способности карбенов.

#### Температурная зависимость скорости гибели карбенов в полимерах

Температурная зависимость констант скоростей гибели карбенов в полимерной матрице демонстрирует значительное отклонение от закона Аррениуса (рис. 2). Эффективная энергия активации уменьшается от 12–16 до 5 кДж/моль при понижении температуры от 180 до 77 К [23, 25, 26, 28, 29]. Такая закономерность согласуется с аналогичным эффектом, наблюдаемым в полимерах при отрыве атомов водорода свободными радикалами по туннельному механизму. Показано [30], что температурные зависимости такого рода спрямляются в координатах уравнения

$$k(T) = \alpha \exp(\beta T), \quad (11)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – экспериментальные константы. Соотношение (11) хорошо описывает температурную зависимость скорости гибели триплетных карбенов в полимерах, как показано на рис. 2. Важно отметить, что  $k(T)$  согласуется с туннелированием атома Н по реакции (4) для всего набора частиц. Такой вывод следует из подобия температурных зависимостей для  $k_{\max}$  и  $k_{\min}$ . Этот результат важен для понимания причин неэкспоненциальной кинетики в данном процессе. По всей видимости, распределение по константам скоростей обусловлено одной общей причиной – разбросом параметров туннельного переноса атома водорода.

Для объяснения экспоненциальной температурной зависимости (11) предложена модель, основанная на межмолекулярных колебаниях, влияющих на высоту и ширину потенциального барьера переноса атома водорода [31]. Предположено, что между связью С–Н матричной молекулы и радикалом (или карбеном) возникает связь типа водородной  $\equiv C-H \cdots C <$ . Тогда константа скорости туннельного переноса определяется соотношением

$$k(T) = \omega_{C-H} W_0 \exp(\beta T) \quad (12)$$

Здесь  $\omega_{\text{C-H}}$  – частота колебаний связи C–H ( $\omega_{\text{C-H}} \sim 3000 \text{ см}^{-1}$ );  $W_0$  – вероятность туннелирования, получаемая экстраполяцией  $k(T)$  при  $T \rightarrow 0$

$$W_0 = \exp \left( -2/\hbar \int_{x_1}^{x_2} \{2m[U(x, A) - E]\}^{0.5} dx \right), \quad (13)$$

где  $m$  – масса атома водорода,  $U(x, A)$  – потенциальная энергия,  $E$  – энергия атома водорода на нулевом колебательном уровне,  $x_1$  и  $x_2$  – пределы ширины потенциального барьера,  $A$  – расстояние между атомами углерода в комплексе карбен–молекула.

В работе [28] проведено определение  $U$ ,  $x$  и равновесных значений  $A_0$  при различных температурах для процесса гибели ДФК и ЦГК в олигопиперилене. Полученные граничные значения параметров приведены в табл. 1. Видно, что с повышением температуры происходит уменьшение эффективных значений ширины и высоты потенциального барьера. Эффект связан с возрастанием амплитуды межмолекулярных колебаний, в результате которого карбен сближается со связями C–H макромолекул и увеличивается вероятность туннелирования. Для ЦГК перенос атома H происходит на большее расстояние, чем для ДФК, а высота и ширина потенциального барьера меньше. Эти данные свидетельствуют о более высокой активности ЦГК в реакции отрыва водорода от макромолекул матрицы по сравнению с ДФК.

#### Кинетический изотопный эффект в процессах гибели карбенов в полимерах

Можно ожидать, что для туннельных реакций кинетический изотопный эффект превышает эффект, обусловленный разницей между нулевыми колебательными энергиями связей C–H и C–D [32]. Литературные данные показывают, однако, что это условие для гибели карбенов в низкомолекулярных стеклах часто не соблюдается. Кинетический анализ гибели ДФК и ДБКГ в ПММА и полностью дейтерированных ПММА и ПС позволил выявить характерные особенности кинетического изотопного эффекта. Установлена его сложная зависимость от температуры и степени превращения карбенов [26]. При более высоких температурах начальные скорости гибели в этих полимерах совпадают, но на более поздних стадиях скорости значительно различаются. Из этих результатов следует, что кинетический изотопный эффект зависит от реакционной способности карбенов. Кинетические ансамбли карбенов с бо-

Таблица 1. Параметры туннельного переноса атома H на ЦГК и ДФК в олигопиперилене

Карбен	$T, \text{ К}$	$U_{\min}$	$U_{\max}$	$x_{\min}$	$x_{\max}$	$A_{0\min}$	$A_{0\max}$
		кДж/моль	нм		нм		
ЦГК	0	150	208	0.115	0.140	0.375	0.400
	77	125	150	0.100	0.115	0.375	0.400
	133	108	121	0.094	0.100	0.375	0.400
ДФК	0	167	188	0.120	0.130	0.360	0.370
	77	138	159	0.110	0.118	0.360	0.370
	133	121	138	0.103	0.110	0.360	0.370

лее высокими константами скорости имеют более низкий кинетический изотопный эффект при той же температуре. Он практически исчезает при  $T > 100–115 \text{ К}$ . Наблюдаемые закономерности объясняются с позиций модели туннельного переноса атома H сквозь осциллирующий потенциальный барьер [33]. Согласно этой модели, кинетический изотопный эффект линейно падает в области температур

$$\frac{\hbar\Omega}{4k} < T < \frac{\hbar M \Omega^2}{m \Omega_{\text{C-H}} k}$$

в соответствии с уравнением

$$\ln \frac{k_H}{k_D} = \frac{\theta^{0.5} R_0^2}{2\hbar} (m_D^{0.5} - m_H^{0.5}) - \frac{\theta R_0^2}{2\hbar} (m_D - m_H) \frac{kT}{\hbar M \Omega^2}, \quad (14)$$

где  $\theta = m_H \omega_{\text{C-H}}^2 = m_D \omega_{\text{C-D}}^2$  – параметр, характеризующий жесткость связей C–H и C–D,  $R_0$  – расстояние между потенциальными ямами атома H(D),  $M$  – приведенная масса комплекса карбен–связь C–H,  $\Omega$  – частота межмолекулярных колебаний в полимерной матрице. При более высоких температурах

$$T > \frac{\hbar M \Omega^2}{m \omega_{\text{C-H}}}$$

кинетический изотопный эффект меняется с температурой по закону  $T^{-2}$ :

$$\ln \frac{k_H}{k_D} = \frac{\hbar}{2\theta^{0.5}} \left( \frac{1}{m_H^{0.5}} - \frac{1}{m_D^{0.5}} \right) \left( \frac{M \Omega^2 R_0}{kT} \right)^2 \quad (15)$$

Графики температурных зависимостей кинетического изотопного эффекта для ДБК в

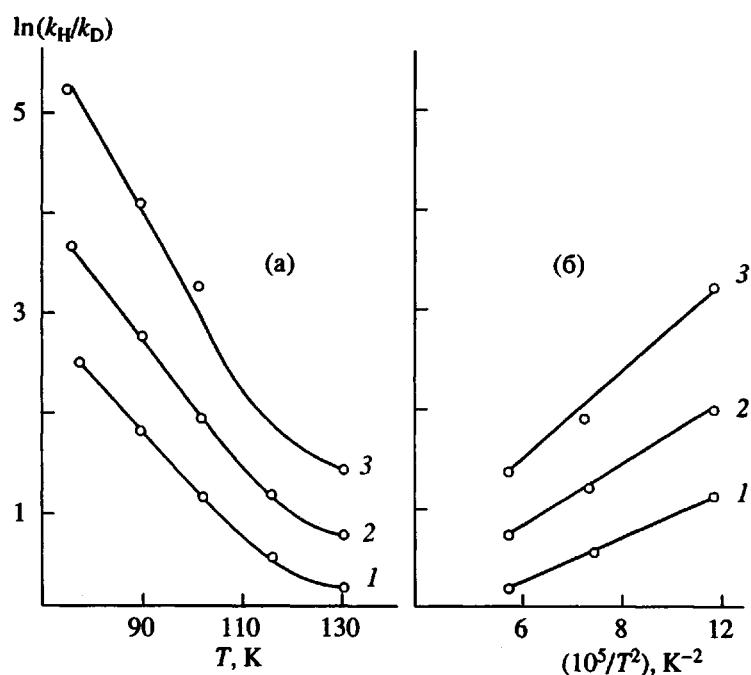


Рис. 3. Температурные зависимости кинетического изотопного эффекта для гибели ДБК в ПММА в координатах уравнений (14) (а) и (15) (б).  $N/N_0 = 1$  (1), 0.8 (2) и 0.6 (3).

ПММА и ПММА-d<sub>8</sub> на разной стадии превращения карбенов ( $\psi = N/N_0$ ) приведены на рис. 3. В них можно выделить два участка: линейный от 77 до 100 К и спрямляемый в координатах уравнения (15) при  $T > 100$  К. Температурная зависимость кинетического изотопного эффекта позволяет оценить частоту межмолекулярных колебаний в ПММА, активирующих перенос атома водорода на карбен. Из условия, при котором линейная зависимость переходит в зависимость  $T^2$

$$T = \frac{\hbar M \Omega^2}{m \omega_{\text{с-н}}},$$

получаем  $\Omega \sim 52 \text{ см}^{-1} \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Это значение согласуется с частотами Дебая для молекулярных кристаллов [31].

Разницу в расстояниях между потенциальными ямами для реакции переноса Н в различных кинетических ансамблях карбенов также можно определить из температурных зависимостей кинетического изотопного эффекта. Интересно сравнить эти значения с константами скорости гибели карбенов. Полученные результаты приведены в табл. 2, из которых видно, что уменьшение константы скорости на порядок соответствует увеличению расстояния между потенциальными ямами на 0.006 нм. Столь резкая зависимость скорости от расстояния подтверждает туннельный механизм переноса атома водорода [31].

### МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ КАРБЕНОВ В ПОЛИМЕРАХ

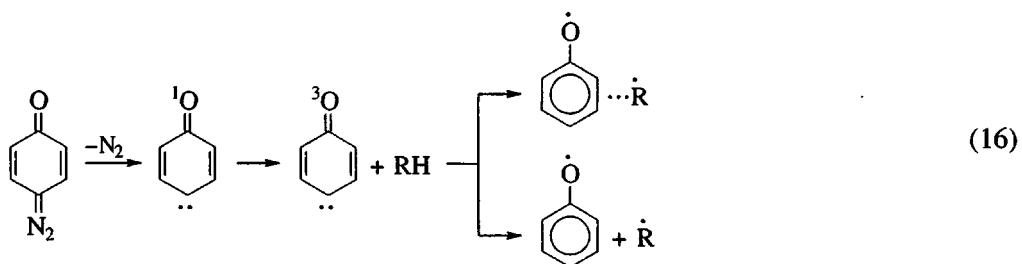
Несмотря на широкое применение различных спектральных методов (УФ, ИК, ЭПР) и флеш-фотолиза для определения таких характеристик карбенов, как геометрические параметры, частоты колебаний, электронные переходы [34], продукты первичной реакции карбенов с матричным окружением изучены мало. Некоторые данные о свободнорадикальных продуктах в низкомолекулярных органических матрицах можно найти в работах [35–38].

### Структура радикальных пар, образующихся в низкотемпературных реакциях ЦГК и ДФК в полимерах

При облучении светом ( $\lambda > 380$  нм) пленок ПММА с хинондиазидом (ХДА) (77 К) по спектрам ЭПР регистрировали изолированные триплетные ЦГК [39] и радикальные пары, в которых среднее расстояние между радикалами составляет 0.6 нм [23], и изолированные радикалы. Доля радикальных пар и изолированных радикалов в ПММА – около 10% от триплетных ЦГК, и это значение не изменяется в процессе фотолиза ХДА. Отсюда следует, что все три продукта фотолиза ХДА при 77 К образуются параллельно.

Образование регистрируемых по спектру ЭПР радикальных пар связано с избыточной погло-

щенной энергией (200 кДж/моль) по сравнению с энергией диссоциации С–N-связей ХДА.



Основная же часть триплетных ЦГК (~90%) стабилизируется при 77 К в результате рассеяния этой энергии по полимерной матрице. Идентификация радикалов ПММА, входящих в радикальные пары наряду с феноксильными, проведена на основании их реакций фотохимического и термического превращения [40, 41]. Показано, что макрорадикалы образуются в результате отрыва атома Н от сложнозифирных групп:  $\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}\cdot\text{CH}_2)\text{CH}_2\sim$ .

В образцах олигопиперилена с дифенилдиазометаном (ДДМ), облученных при 77 К светом с  $\lambda > 500$  нм наряду с ДФК, идентифицированным по характерным ЭПР- и УФ-спектрам [42, 43], наблюдали сигнал ЭПР радикальных пар (рис. 4, спектр *a*) [29]. В этом случае по схеме, аналогичной (16), образуются макрорадикалы олигопиперилена  $\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$  [44] и дифенилметильные радикалы  $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ . Среднее расстояние между неспаренными электронами в таких парах составляет 0.52 нм, что значительно меньше, чем для радикальных пар в ПММА. Разогревание образцов приводит к изменению спектра ЭПР (рис. 4, спектр *b*). Первоначальный сигнал исчезает и остается сигнал, который соответствует новым частицам со средним расстоянием между неспаренными спинами 0.63 нм. Образование новых бирадикальных частиц в олигопиперилене указывает на некоторые различия реакций триплетного ДФК по сравнению с ЦГК. При генерировании ДФК в ПММА, ПС, ПММА- $d_8$ , ПС- $d_8$  и ПК [45, 46] обнаружено появление идентичного спектра ЭПР, причем параметры, характеризующие среднее расстояние между спинами в бирадикальных частицах, одни и те же в разных полимерах.

#### Кинетика образования бирадикалов при низкотемпературной конверсии ДФК в полимерах

Из литературы известно, что низкомолекулярные добавки распределяются в полимерах преимущественно в дефектах упаковки макромолекул [47]. Естественно считать, что карбены мо-

гут накапливаться в процессе фотогенерирования как в изолированном состоянии, так и в кластерах – в областях с пониженной плотностью. В этой связи превращение димеров карбенов в одни и те

Таблица 2. Зависимость констант скоростей гибели ДБГК и ДФК в ПММА и ПММА- $d_8$  от изменения равновесных расстояний в комплексах карбен–связь С–Н

Карбен	<i>T</i> , К	$\psi$	$\Delta R_0 = R_0^\psi - R^\psi \rightarrow 1$ , нм	$-\lg k_H$	$-\lg k_D$
ДБГК	77	1.0	0	4.0	5.0
	100			2.7	3.3
	115			1.7	1.8
	131			0.6	0.6
	77	0.8		5.0	6.4
	100		$6 \times 10^{-3}$	3.6	4.4
	115			2.6	2.9
	131			1.4	1.6
	77	0.6		6.2	7.9
	100			4.6	5.6
ДФК	115		1.3 $\times 10^{-2}$	3.4	3.9
	131			2.3	2.6
	77	1.0		4.0	4.9
	148			0.9	1.3
	183			-0.9	-0.9
	77	0.8	$1.2 \times 10^{-2}$	5.0	6.3
	148			1.7	2.3
	183			0.4	0.5
	77	0.5		6.7	8.6
	148			2.9	3.9
	183			1.3	1.6

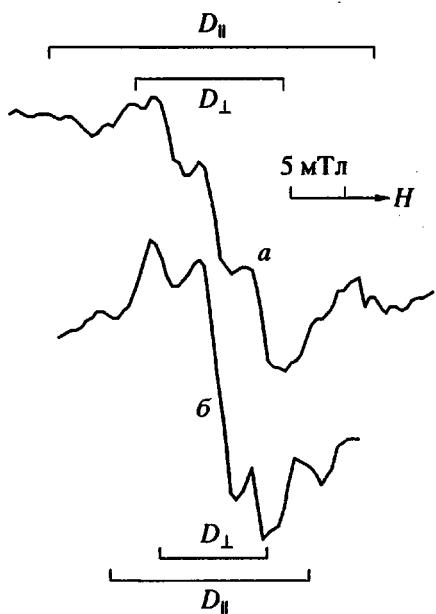


Рис. 4. Спектры ЭПР олигопиперилена с ДДМ, облученного светом с  $\lambda > 500$  нм при 77 (а) и 145 К (б).

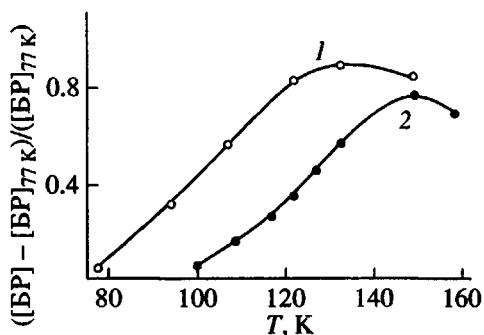
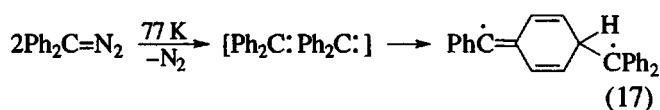


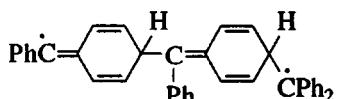
Рис. 5. Кривые размораживания для образования бирадикальных частиц (БР) в ПК (1) и ПММА (2). Время выдерживания образцов в изотермических условиях 4 мин.

же бирадикальные частицы с расстоянием между неспаренными электронами 0.63 нм в разных полимерных матрицах можно изобразить следующей схемой:



Реакции карбенов, локализованных в микропорах, интересны в двух аспектах. Выход бирадикальных частиц должен отражать неравномерное распределение ДФК и может быть использован для определения распределения по концентрации

других низкомолекулярных добавок в твердых полимерах. Кинетика этого процесса должна зависеть от характера маломасштабных молекулярных движений в окружении микропоры. Образование бирадикальных частиц по реакции (17) подтверждается увеличением их выхода с ростом концентрации исходной добавки ДДМ [46]. На глубоких стадиях фотолиза ДДМ регистрировали появление бирадикальных частиц с расстоянием между неспаренными электронами 0.9–1.0 нм и более. Такие частицы образуются, если прореагируют, например, три частицы ДФК в более крупных кластерах



Доля "полимерных" бирадикальных частиц в ПК и ПММА не превышает 20% от общего количества бирадикальных частиц. По всей видимости, аналогичное распределение бимолекулярных, тримолекулярных и полимолекулярных кластеров в стеклообразных полимерах возможно для некоторых фотостабилизаторов, антиоксидантов, фотосенсибилизаторов, близких ДДМ по химической структуре (салицилаты, бензофеноны, бисфенолы).

Особенности образования бирадикальных частиц проявляются в процессе размораживания образцов, облученных при 77 К (рис. 5). Как видно из рисунка, кривые размораживания смешены на 15–20 К. Даный факт свидетельствует о зависимости реакционной способности карбенов в кластерных реакциях от природы полимера. Кинетика образования бирадикальных частиц имеет "ступенчатый" вид и спрямляется в координатах концентрация– $\ln t$  [45, 46]. Размораживание подвижности кинетически неэквивалентных карбенов в кластерах определяет температурную зависимость скорости образования бирадикальных частиц. При этом дисперсия констант скоростей в общем случае связана с распределением как по энергиям активации, так и по предэкспонентам. Метод, предложенный в работе [48], использовали для определения интегральных функций распределения по соответствующим параметрам  $\theta(E)$  и  $\theta(\lg k_0)$ . Приведенные зависимости являются линейными (рис. 6), поэтому функции распределения карбенов в кластерах по аррениусовским параметрам можно рассматривать как "прямоугольные". Экстраполяция линейных зависимостей  $\theta(E, k_0)$  к единице и нулю дает предельные значения кинетических параметров. В ПК они составляют:

$E_{\max} = 38 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_{\min} = 26 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg k_{0\max} = 14.4$ ,  $\lg k_{0\min} = 12.8$ .

Полученные значения энергии активации типичны для релаксационных процессов в ПК (40 кДж/моль), которые соответствуют движениям мономерных звеньев и боковых групп макромолекул. Они согласуются с энергией активации вращения спинового зонда [49, 50]. По-видимому, образование бирадикальных частиц в ПК контролируется вращательными движениями карбенов в кластерах. Действительно, значения  $k_0 = 10^{13}-10^{14} \text{ с}^{-1}$  сравнимы с частотами ориентационных движений низкомолекулярных частиц в полимерах. Следует отметить относительно небольшую дисперсию аррениусовских параметров в ПК:  $\Delta \lg k_0 = 1.6$ ,  $\Delta E = 12 \text{ кДж/моль}$ .

В ПММА граничные значения  $E_{\max} = 50 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_{\min} = 22 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg k_{0\max} = 16$ ,  $\lg k_{0\min} = 10.5$ . Средние значения параметров составляют  $\lg k_{0\text{ср}} = 13$ ,  $E_{\text{ср}} = 36 \text{ кДж/моль}$ . Эти значения согласуются с энергией активации и временем корреляции спинового зонда в ПММА:  $E = 38-42 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg \tau = -13.2$  [49]. Следует отметить широкий разброс параметров Аррениуса:  $\Delta \lg k_0 = 6.5$ ,  $\Delta E = 28 \text{ кДж/моль}$ .

Полученные результаты можно объяснить существованием сравнительно большого набора затрудненных молекулярных движений в ПММА, которые размораживаются с ростом температуры. Расчеты показывают [51], что энергия активации вращения боковых эфирных групп с учетом крутильных колебаний основной цепи около положения равновесия составляет 21.6 кДж/моль. Это значение совпадает с найденным для образования бирадикальных частиц минимальным значением энергии активации. Расчет дает также для поворотно-изомеризационных колебаний максимальный потенциальный барьер 68 кДж/моль [51]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что рост  $E$  до максимального значения 50 кДж/моль соответствует переходу ориентационной динамики карбенов в кинетический режим, управляемый преимущественно подвижностью макроцепи. В изученной области температур ширина распределения по константам скоростей образования бирадикальных частиц ( $\lg k_{\max}/k_{\min}$ ) в ПММА в 1.5-2 раза больше, чем в ПК. На этом основании можно сделать вывод о большей степени структурной неоднородности окружения микропор в ПММА, заполненных ДДМ, по сравнению с ПК.

При  $T > 130-150 \text{ К}$  термическая гибель бирадикальных частиц превалирует над их образованием [45, 46]. Кинетика гибели бирадикальных частиц отражает молекулярную динамику, опреде-

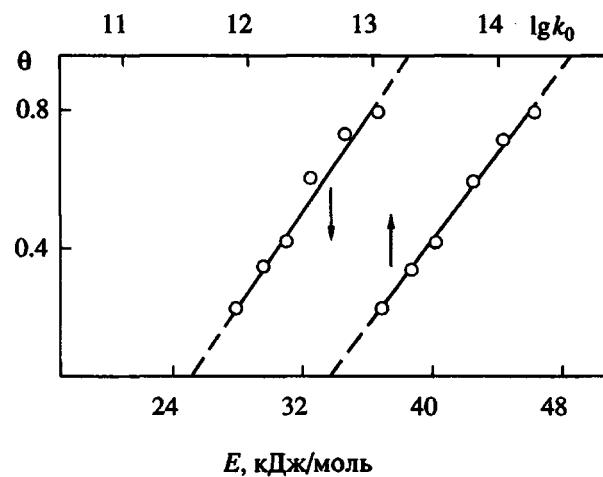


Рис. 6. Функции распределения ДФК по аррениусовым параметрам для реакции образования бирадикальных частиц в ПК.

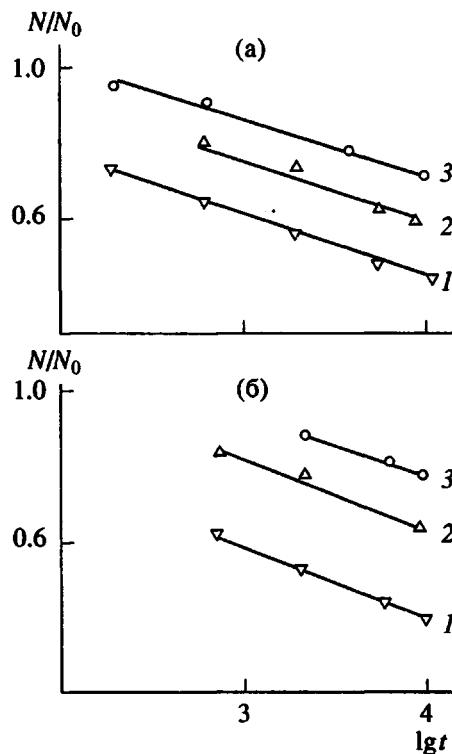


Рис. 7. Линейная аппроксимация кинетики гибели ДБГК в наполненных ПММА (а) и ТАЦ (б). Количество аэросила 1 (1), 40 (2) и 65% (3).

ляющую скорость реакции для более объемных частиц по сравнению с карбенами. Полученные данные показывают, что бирадикальные частицы в реакции их гибели также неэквивалентны. При этом граничные значения констант имеют следующие значения:  $k_{\max} = 5 \times 10^{12} \exp(-46 \pm 4/RT) \text{ с}^{-1}$ ,

**Таблица 3. Кинетические параметры гибели ДБГК в наполненных ПММА и ТАЦ**

T, K	Аэросил, %	$k_{\text{ср}} \times 10^4, \text{с}^{-1}$	n
ПММА			
100	1	28.0	6
	25	14.5	
	40	4.2	
	65	1.6	
113	1	35.0	4
	25	25.0	
	40	14.7	
	65	1.8	
125	1	38.0	2
	25	25.0	
	40	16.7	
	65	2.1	
ТАЦ			
100	1	13.0	4
	25	11.8	
	40	2.5	
	65	0.7	
125	1	140	3
	40	87	
	65	6.9	
	135	1000	
135	25	580	2
	40	200	
	65	12	

$k_{\min} = 10^9 \exp(-46 \pm 4/RT) \text{ с}^{-1}$ . Как видно, энергия активации гибели бирадикальных частиц в ПММА соответствует максимальной энергии активации их образования. Распределения частотных факторов также перекрываются. Таким образом, лимитирующие стадии превращения бирадикальных частиц и карбенов с наименьшей реакционной способностью контролируются одной и той же молекулярной динамикой, а именно, торсионными движениями основной цепи макромолекул.

Полученные результаты демонстрируют определенную связь кинетики образования биради-

кальных частиц с подвижностью звеньев макромолекул. В этой связи данную реакцию можно рассматривать в качестве инструмента для изучения молекулярной динамики при низких температурах. Известно, что традиционный метод спинового зонда предназначен для получения информации о молекулярной подвижности при температурах около и выше температуры стеклования. При температурах ниже  $T_c$  в полимере появляется широкое распределение зонда по частотам вращения, из которого метод ЭПР воспринимает только высокочастотную часть [50]. Метод, основанный на измерении кинетики превращения ДФК в кластерах, значительно расширяет температурный диапазон исследования маломасштабной динамики макромолекул. Кинетические измерения образования и гибели бирадикальных частиц позволяют определять молекулярно-динамические характеристики полимера в области 90–220 K, когда применение других методов затруднено.

### КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ КАРБЕНОВ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Наполнение – один из наиболее распространенных способов структурной модификации полимеров, в котором достигается направленное изменение молекулярных взаимодействий за счет поверхностных сил. Влияние фазы наполнителя распространяется на объем полимера неравномерно [52] вследствие образования граничных слоев, физическая структура которых отличается от структуры в объеме. Информация о полимерных граничных слоях может быть получена на основании свойств, проявляющих заметную зависимость от степени наполнения. Исследования термической и термоокислительной деструкции наполненных полимеров [53] указывают на существенную роль наполнителя в этих процессах. Однако в высокотемпературных реакциях окисления кроме структурно-физических факторов на кинетику реакций могут также влиять каталитические свойства поверхности наполнителя. С этой точки зрения применение низкотемпературных клеточных радикальных реакций, в том числе карбеноевых, имеет преимущество, поскольку их кинетика отражает особенности молекулярной организации граничных слоев практически в чистом виде и не осложнена взаимодействием радикалов с поверхностью наполнителя.

Введение аэросила понижает скорость гибели ДБГК в ПММА и триацетита целлюлозы (ТАЦ), содержащих до 65% наполнителя [54]. Подобный эффект наблюдали при 100–140 K. В этой области температур кинетика удовлетворительно спрямляется в координатах уравнения (10) (рис. 7).

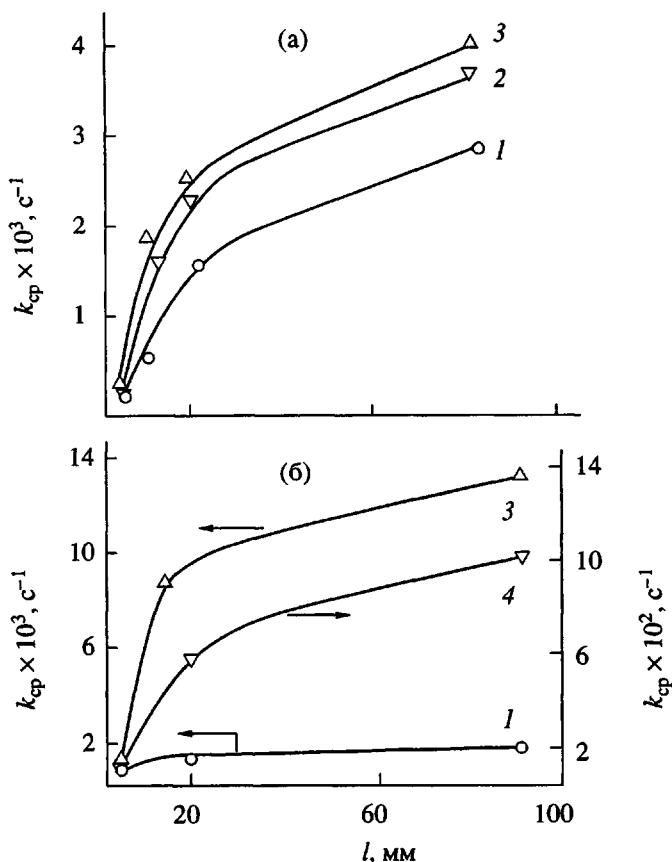


Рис. 8. Зависимость  $k_{cp}$  гибели ДБГК от расстояния между частицами аэросила в ПММА (а) и в ТАЦ (б).  $T = 100$  (1), 113 (2), 125 (3) и 135 K (4).

С ростом содержания аэросила предельные значения констант скоростей  $k_{\max}$  и  $k_{\min}$  уменьшаются, однако ширина распределения по константам сохраняется. При 100 K  $\lg(k_{\max}/k_{\min})$  составляют 6.8 и 5.5 соответственно в ПММА и ТАЦ. Распределение становится более узким с увеличением температуры. Постоянство ширины распределения констант скоростей гибели ДБГК в образцах с различной наполненностью является важным фактом для понимания механизма влияния структурно-физических факторов на кинетику рассматриваемого процесса. Это заключение подтверждено другим методом анализа ступенчатой кинетики [55], включающим аппроксимацию уравнением

$$N/N_0 = (1 + nk_{cp}t)^{-1/n}, \quad (18)$$

где  $k_{cp}$  – средняя эффективная константа скорости гибели ДБГК,  $n$  – параметр, характеризующий ширину распределения. Полученные значения кинетических параметров приведены в табл. 3. Кинетический анализ, проведенный двумя различными методами, дает один и тот же результат:

распределение по эффективным константам скорости гибели ДБГК в наполненных полимерах ( $\lg(k_{\max}/k_{\min})$  и  $n$ ) не зависит от содержания наполнителя.

На рис. 8 показаны зависимости средней константы  $k_{cp}$  от расстояний между частицами наполнителя  $l$ . Как следует из рисунка, значения  $k_{cp}$  монотонно падают с увеличением содержания наполнителя в области значений  $l$ , превышающих 20 нм. При  $l < 20$  нм  $k_{cp}$  уменьшается более, чем на порядок.

Наряду с модификацией физической структуры полимеров эффект наполнителя в кинетике гибели ДБГК может быть также связан и с изменением механизма данного процесса на поверхности. Например, можно допустить, что часть карбенов на поверхности гибнет с меньшей скоростью по сравнению со скоростью в объеме полимера. Специальным экспериментом исключили связь эффекта наполнителя с указанной причиной [54]. Для этого приготовили наполненный поливинилпиролидон с предварительно нанесенным ДБГК на поверхность аэросила. В этом образце изучали

кинетику гибели ДБГК при 100–125 К и обнаружили, что значения средних констант для этого образца в 2–3 раза выше. Повышение скорости гибели на поверхности не связано с рекомбинацией частиц, поскольку среднее расстояние между ними составляет ~3 нм, и гибель ДБГК в реакции с поверхностью должна приводить к противоположному эффекту наполнителя. Таким образом, можно заключить, что исчезновение карбенов в наполненных полимерах происходит в результате реакции с макромолекулами. Сильное уменьшение скорости этого процесса с ростом содержания аэросила должно быть связано с изменением физической структуры полимеров при переходе в состояние граничных слоев. Их толщина, оцененная по зависимостям рис. 8, составляет 15–20 нм.

На основании полученных кинетических данных можно сделать заключение о механизме влияния структурных изменений на гибель карбенов. Так как ширина распределения ДБГК по реакционной способности не меняется при переходе полимера в состояние граничных слоев, структурно-физическая модификация не влияет на распределение по константам скорости первичной реакции переноса атома водорода от связей C–H макромолекул на карбен (реакция (4)), которая является лимитирующей стадией его гибели. Эта стадия определяет кинетическую неэквивалентность карбенов в реакции с макромолекулами вследствие дисперсии расстояний между карбеновым центром и связями C–H матричного окружения. Поэтому можно заключить, что структурные изменения при наполнении влияют на эффективность рекомбинации промежуточных радикальных пар. Известно, что при формировании наполненного полимера из раствора граничные слои имеют более рыхлую упаковку макромолекул [52]. Такие структурные изменения могут влиять на относительную заселенность синглетного и триплетного спиновых состояний промежуточных радикальных пар вследствие изменения взаимной геометрической конфигурации радикалов в парах [56]. Соответственно могут происходить изменения в соотношении скоростей рекомбинации синглетных радикальных пар и обратного переноса атома водорода на карбен [57].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурно-физическая неоднородность полимерной среды приводит к неэквивалентной реакционной способности матрично изолированных триплетных карбенов и неравномерности распределения по концентрации предшественников карбенов. Главной причиной кинетической неэквивалентности является многообразие пространственной ориентации карбенового центра и связей C–H матрицы. Это многообразие опреде-

ляет дисперсию констант скоростей переноса атома водорода на триплетный карбен при низких температурах. Данный процесс описывается моделью туннельного переноса атома сквозь потенциальный барьер, осцилирующий вследствие межмолекулярных колебаний. Дисперсия равновесных расстояний  $(3\text{--}5) \times 10^{-2}$  нм между карбеном и связями C–H макромолекул соответствует изменению константы скорости гибели на 5–6 порядков. Часть карбенов (до 20%) локализуется в кластерах по две, три и более частиц. Димеризация, тримеризация и "полимеризация" в кластерах приводят к образованию бирадикальных частиц, выход которых характеризует неравномерность распределения предшественников карбенов по концентрации. Сильный структурный эффект в реакционной способности карбенов позволяет использовать их реакции в качестве чувствительного метода определения структурно-физических характеристик полимеров. В частности, по кинетическим данным можно определить толщину граничных слоев наполненных полимеров. Реакции образования и гибели бирадикальных частиц в кластерах арилкарбенов могут быть использованы для исследования молекулярной динамики в твердых полимерах при криогенных температурах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Недедов О.М., Иоффе А.И., Менчиков Л.Г. Химия карбенов. М.: Химия, 1990.
2. Siddiqui S., Cais R.E. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 595.
3. Bradbury J.H., Perera M.C.S. // Brit. Polym. J. 1986. V. 18. № 2. P. 127.
4. Aglietto M., Alterio R., Bertani R., Galleschi F., Ruggeri G. // Polymer. 1989. V. 30. № 6. P. 1133.
5. Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. С. 133.
6. Коварский А.Л., Сапрыгин В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1949.
7. Skell P.S. // Tetrahedron. 1985. V. 42. № 8. P. 1427.
8. Hoffman O.R. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 90. № 6. P. 1475.
9. Wright B.B. // Tetrahedron. 1985. V. 42. № 8. P. 1517.
10. Moss R.A., Dolling U.H. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 4. P. 954.
11. Tomioka H., Inagaki T., Nakamura S., Izawa Y. // J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 1979. № 1. P. 130.
12. Tomioka H., Griffin G.W., Nishigama K. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 20. P. 6009.

13. *Palik E.C., Platz M.S.* // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. № 7. P. 963.
14. *Boxer S.G., Chidsey C.E.D., Roelofs M.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 9. P. 2674.
15. *Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2316.
16. *Platz M.S., Senthilnathan V.P., Wright B.B., McCurdy C.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 105. № 24. P. 6494.
17. *Platz M.S.* // *Acc. Chem. Res.* 1989. V. 21. № 6. P. 236.
18. *Iwasaki M., Toriyama K.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 7. P. 2852.
19. *Iwasaki M., Ichikawa T., Ohmori T.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. № 5. P. 1984.
20. *Пудов В.С., Ясина Л.Л., Бучаченко А.Л.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 5. С. 1110.
21. *Wright B.B., Platz M.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 15. P. 4175.
22. *Wright B.B., Kanakarajan K., Platz M.S.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. № 16. P. 3574.
23. *Воротников А.П., Давыдов Е.Я., Топтыгин Д.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 664.
24. *Siebrand W., Wildman A.T.* // *Acc. Chem. Res.* 1986. V. 17. № 1. P. 238.
25. *Воротников А.П., Давыдов Е.Я., Парицкий Г.Б., Топтыгин Д.Я.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 6. С. 818.
26. *Коршак В.В., Воротников А.П., Давыдов Е.Я., Козырева Н.М., Кириллин А.И., Скубина С.Б., Топтыгин Д.Я.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 376.
27. *Лебедев Я.С.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367.
28. *Воротников А.П., Давыдов Е.Я., Топтыгин Д.Я.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 1275.
29. *Воротников А.П., Давыдов Е.Я., Топтыгин Д.Я.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 7. С. 1499.
30. *Le Roy R.J.* // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 26. P. 3508.
31. *Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetsky S.Ya.* // *Chem. Phys.* 1981. V. 59. № 1. P. 191.
32. *Brunton G., Griller D., Barclay K.R., Ingold K.U.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. № 22. P. 6803.
33. *Ключихин В.Л., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 6. С. 810.
34. *Мальцев А.К.* // ЖВХО им. Менделеева. 1979. Т. 24. № 5. С. 445.
35. *Trozzolo A.M.* // *Acc. Chem. Res.* 1968. V. 1. № 1. P. 329.
36. *Gibbons W.A., Trozzolo A.M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. V. 88. № 1. P. 172.
37. *Barcus R.L., Wright B.B., Leyva E., Platz M.S.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. № 24. P. 6677.
38. *Wright B.B., Platz M.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 3. P. 628.
39. *Wasserman E., Murray R.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. № 19. P. 4203.
40. *Давыдов Е.Я., Парицкий Г.Б., Топтыгин Д.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 977.
41. *Давыдов Е.Я., Парицкий Г.Б., Топтыгин Д.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1504.
42. *Trozzolo A.M., Murray R.W., Wasserman E., Yager W.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. № 16. P. 3213.
43. *Trozzolo A.M., Gibbons W.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. № 2. P. 239.
44. *Давыдов Е., Добровинский Л.А., Парицкий Г.Б., Топтыгин Д.Я.* // Лакокрасоч. материалы. 1982. № 3. С. 15.
45. *Воротников А.П., Давыдов Е.Я.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 11. С. 1475.
46. *Davydov E.Ya., Vorotnikov A.P., Pustoshnyi V.P.* // Oxidation Communications. 1995. V. 18. № 3. P. 230.
47. *Марьин А.П., Шляпников Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 5. С. 1160.
48. *Кузина С.Н., Михайлов А.И.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 6. С. 1395.
49. *Kovarskii A.L., Placek J., Szocs F.* // *Polymer.* 1978. V. 19. № 9. P. 1137.
50. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды. М.: Наука, 1986. С. 132.
51. *Григорьева Ф.П., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 339.
52. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 304.
53. *Брык М.Т.* Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. С. 191.
54. *Давыдов Е.Я., Воротников А.П., Топтыгин Д.Я.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 11. С. 2453.
55. *Мардалейшили И.Р., Кутыркин В.А., Карпухин О.Н., Анисимов В.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 10. С. 834.
56. *Мусин Р.Н., Счастливцев П.В.* // Журн структур. химии. 1976. Т. 17. № 3. С. 419.
57. *Воротников А.П., Давыдов Е.Я., Топтыгин Д.Я.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 5. С. 639.

## Kinetic Features of Carbene Transformations in Polymers

E. Ya. Davydov, A. P. Vorotnikov, V. P. Pustoshnyi, G. B. Pariiskii, and G. E. Zaikov

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117997 Russia*

**Abstract**—Kinetics and mechanisms of the carbene-initiated radical reactions in solid polymers are considered. The dispersion of cell distances between carbene centers and C–H bonds of macromolecules determines the kinetic inequivalence of triplet carbene states in the low-temperature reaction of hydrogen atom detachment. The interaction of arylcarbenes in the clusters at low temperatures leads to the formation of biradicals. The yield of biradicals is a measure of inhomogeneity of the distribution of carbene precursors in polymers. Structural modification of a polymer as a result of filling produces a strong effect upon the kinetics of the thermal loss of carbenes. The kinetic data allow the thickness of boundary layers in the filled polymers to be determined.