

УДК 541(515+64).547.321

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ МАКРОРАДИКАЛОВ  
В СОПОЛИМЕРЕ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА  
С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ В СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ  
РЕАКЦИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДА АЗОТА<sup>1</sup>

© 1998 г. И. С. Гапонова, Г. Б. Парийский

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 07.10.97 г.  
Принята в печать 13.05.98 г.

Разработаны методы получения спиновых меток (нитроксильных макрорадикалов) в сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом в термических или фотохимических свободнорадикальных реакциях продуктов взаимодействия алкильных и пероксидных макрорадикалов с оксидом азота. Получены два типа спиновых меток:  $R'_F - CF_2 - N\dot{O} - CF_2 - R''_F$  и  $R'_F - CF_2 - N\dot{O} - CF_3$ , содержащих парамагнитный фрагмент в середине и на конце макромолекул. Установлена область их термической стабильности и измерены параметры их спектров ЭПР.

В настоящее время для исследования структуры и динамики макромолекул с успехом используется метод спиновых меток (ковалентно связанных с макромолекулами нитроксильных радикалов), способы получения которых описаны, например, в монографии [1]. Однако существует ряд химически инертных, нерастворимых полимеров, в которых трудно синтезировать спиновые метки обычными методами. К таким полимерам относятся полиперфторолефины. Имеется лишь одна работа [2], где для получения спин-меченого ПТФЭ была использована реакция спинового акцептирования нитрозобензолом макрорадикалов, возникающих в механохимических процессах. Нитроксильные радикалы при этом образовывались на поверхности разлома зерен, а их парамагнитный фрагмент был локализован в объемных боковых группах, тормозящих, по-видимому, движение соседних с ними сегментов. В результате полученные таким способом спиновые метки не отражали характера динамики основной цепи макромолекулы.

В работе [3] нами был найден способ получения спин-меченых макромолекул ПТФЭ, содержащих

нитроксильную группу в основной цепи полимера. Было установлено, что в результате длительного экспонирования в атмосфере NO γ-облученных на воздухе при 25°C образцов образуются нитроксильные макрорадикалы  $\sim CF_2 - N\dot{O} - CF_2 \sim$ . Параметры спектров ЭПР этих радикалов при комнатной температуре обладают аксиальной симметрией ( $g_{||} = 2.0060$ ;  $g_{\perp} = 2.0071$ ;  $A_{||}^N = 0.46$  мТл;  $A_{\perp}^N = 1.12$  мТл;  $A_{||}^F = 1.11$  мТл;  $A_{\perp}^F = 1.61$  мТл), возникающей в результате быстрого вращения макромолекулы вокруг длинной оси.

Настоящая работа посвящена созданию спиновых меток еще в одном важном представителе полиперфторолефинов – сополимере тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом (ГФП), наличие в котором групп ГФП приводит к нарушению структурной упорядоченности, характерной для ПТФЭ, и к более сложной динамике их движений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали порошкообразный сополимер ТФЭ с ГФП с содержанием гексафторпропиленовых звеньев 13 мол. % и промышленные пленки толщиной 10–100 мкм.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08116а).

Образцы облучали при комнатной температуре в вакууме или на воздухе  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  дозой  $\sim 10^5$  Гр. Перед облучением образцов в вакууме их откачивали  $\sim 10$  ч при  $100^\circ\text{C}$  и давлении  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст. В этом случае  $\gamma$ -облучение порошков проводили в специальных системах, позволявших тщательно дегазировать их после облучения, заполнять оксидом азота и после экспонирования в атмосфере NO откачивать газообразные продукты без контакта полимера с воздухом.

Для регистрации спектров ЭПР в ориентированных образцах пленки перед облучением вытягивали при комнатной температуре до увеличения их длины в 3–3.5 раза. Вырезанные из ориентированной пленки прямоугольники складывали в плоскапараллельную стопку и помещали в кварцевую ампулу для ЭПР-измерений. Исследовали образцы, уложенные в стопки двумя способами: в одном случае направление вытяжки было перпендикулярно оси вращения ампулы, в другом оно совпадало с этой осью. В первом случае при вращении образца изменялся угол  $\alpha$  между направлением ориентации макромолекул и направлением постоянного магнитного поля, во втором – ось вытяжки была всегда перпендикулярна магнитному полю.

Фотолиз порошков сopolимера проводили нефокусированным светом ртутной лампы ДРШ-1000. Для улучшения теплоотвода кварцевые ампулы с образцами полимера заполняли гелием и помещали в кварцевую кювету с дистиллированной водой. В процессе фотолиза порошки регулярно перетряхивали для равномерного освещения всей массы образца.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа РА-100 при низких уровнях СВЧ-мощности и амплитуде ВЧ-модуляции 0.05–0.27 мТл при 293–523 К. Значения  $g$ -фактора и констант СТВ определяли по эталону  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$  с точностью  $\pm 0.0003$  и  $\pm 0.03$  мТл соответственно. Полученные таким способом значения в пределах точности эксперимента совпадали с соответствующими величинами, измеренными на радиоспектрометрах, у которых одновременно регистрировали резонансную частоту и напряженность постоянного магнитного поля.

Оксид азота получали по методике [4]. Об отсутствии примеси  $\text{NO}_2$  свидетельствовало то, что при  $77\text{ K}$  газ застыпал в белую массу без следов голубой окраски, характерной для  $\text{N}_2\text{O}_3$ . В спектрах поглощения газа в УФ- и видимой областях наблюдались также только пики поглощения NO при длине волн 205, 214 и 226 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении порошков и пленок сopolимера ТФЭ с ГФП на воздухе дозой  $10^5$  Гр стабилизируются три типа пероксидных макрорадикалов: концевые радикалы  $\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2\dot{\text{O}}_2$  ( $\text{R}_k\dot{\text{O}}_2$ ), срединные вторичные радикалы  $\sim \text{CF}_2-\text{CF}(\text{OO}^\cdot)-\text{CF}_2\sim$  ( $\text{R}_{cp}\dot{\text{O}}_2$ ) и срединные третичные радикалы  $\sim \text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OO}^\cdot)-\text{CF}_2\sim$  ( $\text{R}_{trp}\dot{\text{O}}_2$ ). Их суммарная концентрация  $[\text{RO}_2^\cdot]_\Sigma \sim 3 \times 10^{-3}$  моль/кг, из них  $25 \pm 5\%$  составляли третичные пероксидные радикалы. Содержание последних было определено следующим образом. Как было показано [5, 6], вакуумирование  $\gamma$ -облученных на воздухе образцов при комнатной температуре приводит к распаду  $\text{R}_{trp}\dot{\text{O}}_2$  по реакции  $\text{R}_{trp}\dot{\text{O}}_2 \longrightarrow \text{R}_{trp} + \text{O}_2$ . При действии NO на откаченные образцы радикалы гибнут, образуя продукты превращения  $\text{R}_k\dot{\text{O}}_2$  и  $\text{R}_{cp}\dot{\text{O}}_2$  и третичные нитрозосоединения  $\sim \text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{NO})-\text{CF}_2\sim$ . Прогревание в вакууме таких образцов при  $70^\circ\text{C}$  приводит к распаду третичных нитрозосоединений, и регистрируется сигнал ЭПР третичных алкильных радикалов, по количеству которых и определялась доля  $\text{R}_{trp}\dot{\text{O}}_2$ . Установить вклады  $\text{R}_k\dot{\text{O}}_2$  и  $\text{R}_{cp}\dot{\text{O}}_2$  в суммарный спектр  $\text{RO}_2^\cdot$  не удалось.

После вакуумирования в образцы сopolимера, содержащие  $\text{R}_k\dot{\text{O}}_2$ ,  $\text{R}_{cp}\dot{\text{O}}_2$  и  $\text{R}_{trp}$ , вводили при комнатной температуре оксид азота, что вызывало полную гибель радикалов.

В отличие от ПТФЭ длительное экспонирование в NO таких образцов (более 100 ч) при  $25^\circ\text{C}$  не приводит к образованию нитроксильных макрорадикалов. Однако, если порошки сopolимера после гибели в атмосфере NO свободных радикалов прогревать при постоянном вакуумировании при температуре выше  $70^\circ\text{C}$ , происходит образование двух типов макрорадикалов. Спектр ЭПР прогретых до  $90^\circ\text{C}$  образцов изображен на рис. 1а. Он представляет собой в основном сигнал третичных алкильных макрорадикалов  $\sim \text{CF}_2-\dot{\text{C}}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\sim$ , образующихся при распаде третичных нитрозосоединений [5]. При дальнейшем повышении температуры уменьшается интенсивность сигнала  $\text{R}_{trp}$  и возрастает вклад нового типа радикалов, которые в дальнейшем мы будем обозначать как  $\text{R}_1$ . При прогревании до  $180^\circ\text{C}$  алкильные макрорадикалы гибнут и остается только

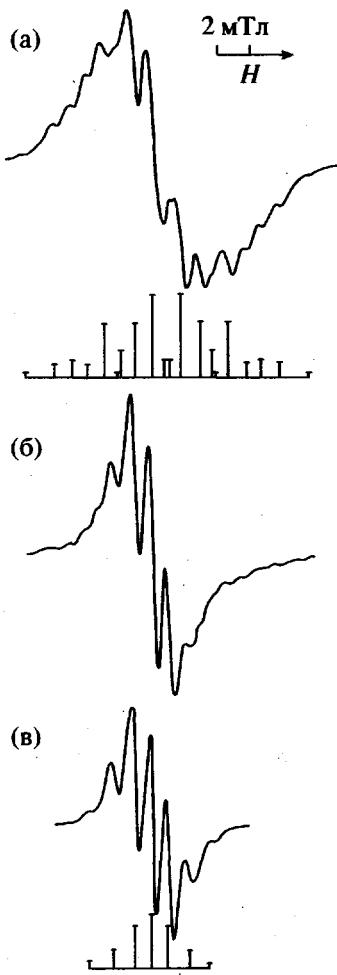


Рис. 1. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного на воздухе и экспонированного в NO порошка сополимера ТФЭ с ГФП после прогревания в вакууме при 90 (а), 130 (б) и 180°C (в). Регистрация при 25°C.

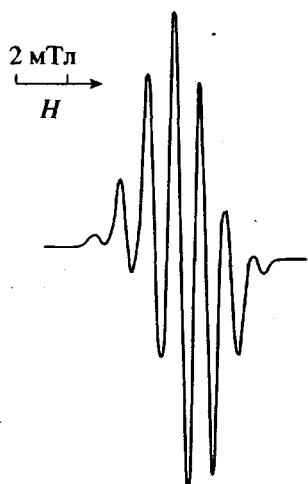


Рис. 2. Спектр ЭПР нитроксильного макрорадикала в  $\gamma$ -облученном на воздухе и выдержанном в атмосфере NO порошке сополимера ТФЭ с ГФП, зарегистрированный при 170°C.

сигнал радикалов  $R_1^{\cdot}$  (рис. 1б, 1в). Их спектр ЭПР при 25°C состоит из семи компонент СТС с расщеплением между крайними линиями ~7.4 мТл. Расстояния между соседними линиями спектра несколько уменьшаются к его центру;  $g$ -фактор сигнала равен 2.0064. В зарегистрированном при 170°C спектре ЭПР расстояние между компонентами становится одинаковым — 1.02–1.03 мТл (рис. 2). Радикалы  $R_1^{\cdot}$  не взаимодействуют с кислородом, образуют непарамагнитные комплексы с NO, легко разрушающиеся при 25°C в вакууме, и начинают медленно гибнуть при ~170°C.

Максимальная концентрация  $R_1^{\cdot}$  (160°C)  $\sim 2 \pm 0.5 \times 10^{-4}$  моль/кг, что составляло 5–8% от исходной концентрации пероксидных радикалов. Форма спектров ЭПР радикалов  $R_1^{\cdot}$  обратимо изменялась с температурой. Их химическая природа обсуждается ниже.

Иная картина наблюдается при действии NO на тонкие (~10 мкм) неориентированные пленки сополимера, облученные на воздухе при 25°C дозой  $\sim 10^5$  Гр. Как и в порошках, после прогревания образцов до 100°C спектр ЭПР, записанный при 25°C, представляет собой суперпозицию сигналов третичных алкильных макрорадикалов и радикалов  $R_1^{\cdot}$ . При повышении температуры  $R_{\text{трет}}^{\cdot}$  гибнут, и при 120–140°C наблюдается практически чистый спектр радикалов  $R_1^{\cdot}$  (рис. 3а). Их выход составлял ~8% от  $[RO_2^{\cdot}]_{\Sigma}$ . При более высокой температуре спектр усложняется, что связано с появлением еще одного типа радикалов ( $R_2^{\cdot}$ ). Их сигнал становится преобладающим при повышении температуры до 180–200°C (рис. 3б), причем количество этих радикалов составляет ~3% от исходной концентрации радикалов  $[RO_2^{\cdot}]_{\Sigma}$ . Следует отметить, что соотношение между радикалами  $R_1^{\cdot}$  и  $R_2^{\cdot}$  зависит от толщины пленки: в опытах, проведенных в идентичных условиях на пленках толщиной 100 мкм, доля радикалов  $R_2^{\cdot}$  была существенно выше, чем в пленках толщиной 10 мкм.

Спектр ЭПР радикалов  $R_2^{\cdot}$  представляет собой квинтет триплетов с расщеплением в квинтете 1.31 мТл, в триплете — 1.08 мТл и с  $g$ -фактором 2.0065. Характер спектра ЭПР и величина  $g$ -фактора радикалов  $R_2^{\cdot}$  позволяет предположить, что они являются макромолекулярными нитроксильными радикалами  $\sim CF_2-NO^{\cdot}-CF_2\sim$ .

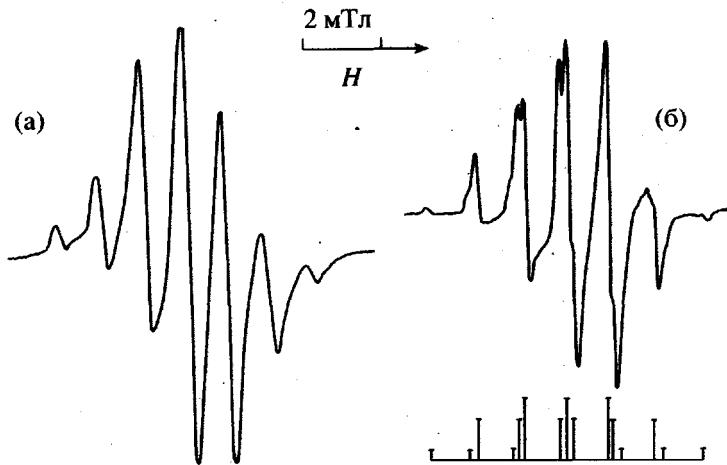


Рис. 3. Спектры ЭПР нитроксильных макрорадикалов в  $\gamma$ -облученных на воздухе, выдержаных в атмосфере NO неориентированных пленках сополимера толщиной 10 мкм. Измерения выполнены при 120 (а) и 200°C (б).

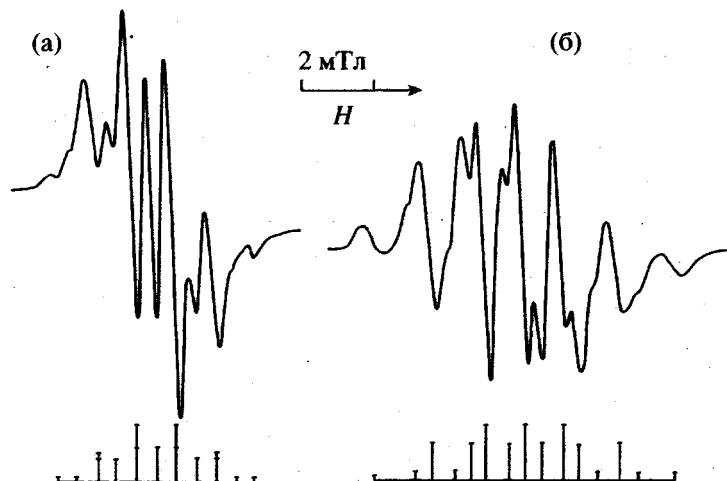


Рис. 4. Спектры ЭПР нитроксильных макрорадикалов в ориентированных пленках сополимера толщиной 70 мкм,  $\gamma$ -облученных на воздухе, экспонированных в NO и прогретых до 250°C. Температура ЭПР-измерений 25°C. Угол между направлением вытяжки и постоянным магнитным полем 0° (а) и 90° (б).

В настоящее время параметры спектров ЭПР перфторнитроксильных радикалов в области медленных движений не известны. Логично предположить, что как и для водородсодержащих нитроксильных радикалов, в твердой фазе должна наблюдаться анизотропия  $g$ -фактора и тензора СТВ неспаренного электрона с ядром азота [7]. По-видимому, СТВ с ядрами фтора также должно быть анизотропным.

Анизотропные параметры спектров ЭПР радикалов  $R_2$  были получены в ориентированных пленках сополимера с исходной толщиной 100 мкм. Как и в тонких пленках прогревание до 200°C предварительно  $\gamma$ -облученных на воздухе и экс-

понированных в атмосфере NO образцов сополимера приводит к полной гибели алкильных макрорадикалов. Ориентационную зависимость спектров ЭПР более стабильных радикалов  $R_2$  снимали затем при 25°C.

Были исследованы две серии ориентированных образцов. В первой серии направление вытяжки пленок, совпадающее с длинной осью макромолекул, было перпендикулярно оси вращения образца. На рис. 4 даны спектры ЭПР радикалов  $R_2$  при значении угла  $\alpha$  между направлением постоянного магнитного поля и осью вытяжки 0° и 90°. В таблице приведена зависимость от  $\alpha$  наблюдавшихся значений  $g$ -фактора и величин

Зависимость величин  $g$ -фактора и констант сверхтонкого расщепления на ядрах азота  $A^N$  и фтора  $A^F$  радикала  $R_2^{\cdot}$  ( $R_F^{\prime}-CF_2-NO-CF_2-R_F^{\prime\prime}$ ) от угла  $\alpha$  между направлением вытяжки пленки и постоянным магнитным полем при 25°C

$\alpha^\circ$	$g$	$A^N$ , мТл	$A^F$ , мТл
0	2.0060	0.54	1.09
20	2.0061	0.57	1.10
40	2.0064	0.90	1.37
60	2.0068	1.04	1.42
80	2.0070	1.08	1.47
90	2.0071	1.09	1.51

сверхтонких расщеплений на ядрах азота и фтора.

Во второй серии направление ориентации макромолекул совпадало с осью вращения образцов, и магнитное поле при всех значениях угла  $\alpha$  было перпендикулярно оси молекулы. В этих опытах при вращении образца спектры ЭПР не менялись, а величины  $g$ -фактора и сверхтонких расщеплений совпадали с соответствующими значениями, полученными в предыдущей серии при перпендикулярной взаимной ориентации оси макромолекул и магнитного поля.

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что наблюдаемые  $g$ - и СТВ-тензоры имеют аксиальную симметрию, причем одна из осей тензора совпадает с осью макромолекулы. Полученные данные позволяют рассчитать изотропные значения  $g$ -фактора и констант расщепления на ядрах азота и фтора:  $g_{изо} = (g_{||} + 2g_{\perp})/3 = 2.0068$ ;  $a^N = (A_{||}^N + 2A_{\perp}^N)/3 = 0.91$  мТл и  $a^F = (A_{||}^F + 2A_{\perp}^F)/3 = 1.37$  мТл.

Определенные нами значения  $g_{изо}$  и  $a^N$  для радикалов  $R_2^{\cdot}$  близки к аналогичным параметрам низкомолекулярных перфторнитроксильных радикалов в жидкой фазе [8], для которых  $a^N = (0.88-0.89)$  мТл и  $g \approx 2.0070$ .

Изотропная константа СТВ  $a^F$  для радикала  $R_2^{\cdot}$  равна 1.37 мТл, что близко к значению  $a^F = 1.21$  мТл для диперфторэтилнитроксильных радикалов, но больше величины  $a^F = 0.974$  мТл для радикалов  $(n-C_7F_{15})_2-NO$  [8]. Анализировать причину такого различия сложно, поскольку в насто-

ящее время не существует разработанной теории спектров ЭПР перфторнитроксильных радикалов. Однако известно, что константа изотропного расщепления на  $\beta$ -атомах фтора зависит от их количества, равновесного положения связей C-F относительно облака неспаренного 2p-электрона, амплитуды их колебаний относительно этого положения [9], а также от электроноакцепторных свойств более удаленных заместителей [8].

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что радикалы  $R_2^{\cdot}$  действительно являются перфторнитроксильными макрорадикалами, в которых неспаренный электрон взаимодействует с ядром азота и четырьмя магнитно-эквивалентными ядрами фтора, т.е. имеет структуру  $R_F^{\prime}-CF_2-NO-CF_2-R_F^{\prime\prime}$ . С нитроксильной природой радикалов согласуется и факт их инертности по отношению к кислороду.

Известно, что для нитроксильных радикалов в твердой фазе характерна трехосная анизотропия  $g$ - и  $A^N$ -тензоров [1]. В наших же опытах по исследованию ориентационной зависимости спектров ЭПР при вращении образцов относительно двух взаимно перпендикулярных осей (параллельно и перпендикулярно к направлению вытяжки пленки) была установлена аксиальная симметрия этих тензоров, что свидетельствует о быстром ( $\tau_k \leq 10^{-8}$  с) вращении макромолекулы относительно ее длинной оси при 25°C.

Для нитроксильных радикалов принято направлять ось  $x$   $g$ - и  $A^N$ -тензоров по связи N-O, ось  $z$  — вдоль облака неспаренного 2p-электрона, а ось  $y$  — перпендикулярно этим двум осям. Мы также используем эти обозначения. Из того, что для радикалов  $R_2^{\cdot}$  величина  $g_{||}$  лежит в диапазоне, характерном для  $g_{yy}$  нитроксильных радикалов, а величина  $A^N$  достигает минимального значения при  $\alpha = 0$ , следует, что ось  $y$  примерно совпадает с осью макромолекулы. Полученные величины  $g_{\perp}$  и  $A_{\perp}^N$  согласуются с таким выбором осей тензоров при условии, что  $g_{xx}$  и  $g_{zz}$ ,  $A_{xx}^N$  и  $A_{zz}^N$ , лежащие в плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы, усредняются быстрым вращением вокруг данной оси. Это же движение частично усредняет и анизотропию СТВ с  $\beta$ -атомами фтора.

Сопоставление изотропных параметров спектров ЭПР радикалов  $\sim CF_2-NO-CF_2 \sim$  в ПТФЭ и со-полимере ТФЭ с ГФП показывает, что в обоих полимерах они имеют одинаковые значения  $g$ -фактора, констант расщепления на ядре азота и близкие величины  $a^F$  (1.44 и 1.37 мТл соответственно).

Полученные данные свидетельствуют о том, что в обоих полимерах радикалы имеют не только идентичное химическое строение, но, по-видимому, и одинаковую конформацию.

Ориентационную зависимость величин  $A^N$ ,  $A^F$  и  $g$ -фактора для радикала  $R_1^\cdot$ , в отличие от  $R_2^\cdot$ , изучить не удалось. Это связано с тем, что тонкие пленки, в которых доля радикалов  $R_1^\cdot$  довольно высока, рвались при вытяжке и не достигалась достаточная степень ориентации. В толстых ориентированных пленках доля радикалов  $R_1^\cdot$  была невелика и на их сигнал накладывались сигналы  $R_2^\cdot$  при сравнительно низких температурах и  $R_2^\cdot$  при температуре выше 100°C. Однако, если толстые пленки прогреть при температуре ~90–100°C, то регистрируя затем их спектры ЭПР при комнатной температуре, удается и для радикалов  $R_1^\cdot$  грубо оценить значения  $A_\perp^N \approx 1.08$  мТл и  $A_\parallel^N \approx 0.58$  мТл ( $a_{изо}^N \approx 0.91$  мТл). Таким образом, для них, как и для радикалов  $R_2^\cdot$ , вероятно, существует ориентационная зависимость спектров ЭПР, при этом значения  $A_\perp^N$  и  $A_\parallel^N$  существенно не отличаются от соответствующих величин для радикалов  $R_2^\cdot$ .

Величина  $g$ -фактора радикалов  $R_1^\cdot$  в порошках и неориентированных пленках сополимера, константа СТВ с ядром азота, инертность по отношению к кислороду, образование нестойких, разрушающихся при откачке непарамагнитных комплексов с молекулами NO указывают на то, что они также являются макромолекулярными перфторнитроксильными радикалами. Семикомпонентный спектр ЭПР радикалов  $R_1^\cdot$  обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота и ядрами фтора, причем сверхтонкие расщепления на них либо примерно совпадают, либо кратны друг другу.

На основании таких спектров трудно однозначно установить число  $\beta$ -атомов фтора и точно интерпретировать химическое строение этих радикалов. Семилинейный спектр ЭПР могут давать по крайней мере два типа нитроксильных радикалов:  $R_F^\cdot - CF_2 - NO^\cdot - CF_2 - R_F''$ , при условии, что  $A^N \approx A^F(CF_2)$  или  $(\sim CF_2)_2 CF - NO^\cdot - CF_2 \sim$ , если  $A^N \approx$

$\approx A^F(CF_2) \approx 0.5A^F(CF)$ . Спектры ЭПР этих радикалов должны, однако, различаться соотношением интенсивностей компонент.

Наблюдавшийся в тонких пленках при 120°C спектр ЭПР радикалов  $R_1^\cdot$  несколько асимметричен, поэтому для получения соотношения интенсивностей компонент брали полусумму высот, симметричных относительно центра линий. Полученное соотношение 1 : 4.5 : 13 : 18.5 : 13 : 4.5 : 1 существенно ближе к теоретически ожидаемому для первого типа радикалов – 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1, чем 1 : 3 : 5 : 6 : 5 : 3 : 1 для радикалов второго типа. Поэтому мы полагаем, что радикалы  $R_1^\cdot$  и  $R_2^\cdot$  не отличаются друг от друга строением ближайшего окружения парамагнитного центра  $\sim CF_2 - NO^\cdot - CF_2 \sim$ .

Разница в величинах  $A^F$  у указанных радикалов может быть связана либо с тем, что они находятся в разных по жесткости областях полимера и различаются поэтому амплитудой крутильных колебаний групп  $CF_2$  относительно их равновесного положения [9], либо с различием электроноакцепторных свойств более удаленных фрагментов [8]. Кажется естественным предположить, что радикалы  $R_2^\cdot$  локализованы в участках макромолекул, состоящих из последовательности групп  $CF_2$ , а радикалы  $R_1^\cdot$  находятся в местах, расположенных вблизи гексафторметиленовых звеньев, нарушающих регулярность структуры матрицы. Однако с этим предположением не согласуется различие в условиях образования нитроксильных макрорадикалов в ПТФЭ [3] и радикалов  $R_2^\cdot$  в сополимере ТЭФ с ГФП.

Радикалы  $R_1^\cdot$  в порошках сополимера и радикалы  $R_1^\cdot$  и  $R_2^\cdot$  в пленках можно было получить и в образцах, изначально содержащих алкильные макрорадикалы. Если из  $\gamma$ -облученных в вакууме образцов удалить газообразные продукты радиолиза и ввести в ампулу оксид азота, то наблюдается быстрая гибель алкильных радикалов. При прогревании в вакууме таких образцов при температуре выше 90°C в спектре ЭПР регистрируется сигнал алкильных и нитроксильных макрорадикалов. При 180°C в порошкообразных образцах фиксируется практически чистый спектр радикалов  $R_1^\cdot$ , а в толстых ориентированных пленках – спектр радикалов  $R_2^\cdot$ . Недостатком такого метода получения нитроксильных радикалов является их более низкий выход по сравнению

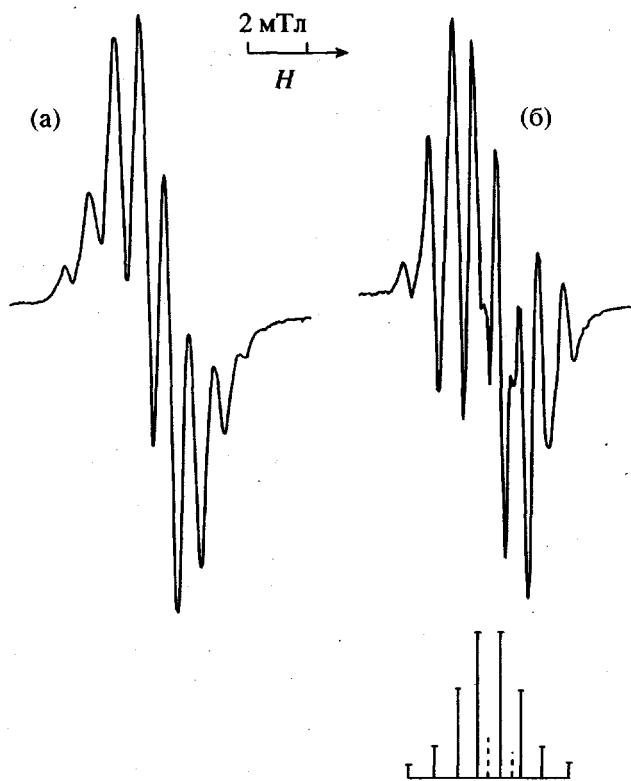


Рис. 5. Спектры ЭПР порошка сополимера ТФЭ с ГФП,  $\gamma$ -облученного на воздухе, экспонированного в NO и фотолизованного нефильтрованным, нефокусированным светом лампы ДРШ-1000 в течение 3 ч. ЭПР-измерения проводили при 25 (а) и 180°C (б). Штриховыми линиями на схеме показаны компоненты радикалов  $R_3^+$ .

с облученными на воздухе образцами. Это связано, видимо, с тем, что образующиеся при действии NO на алкильные макрорадикалы нитрозосоединения менее стабильны, чем продукты взаимодействия NO с пероксидными радикалами. Эти нитрозосоединения начинают разлагаться с выделением NO при температурах выше 130°C, и для гибели образующихся макрорадикалов необходимо длительное прогревание образцов при температуре не ниже 180°C. Так как при этой температуре радикалы  $R_1^+$  и  $R_2^+$  также частично гибнут, в результате количество стабилизированных нитроксильных радикалов в облученных в вакууме образцах ниже, чем в облученных на воздухе.

Еще один тип нитроксильных радикалов наблюдается, если  $\gamma$ -облученный на воздухе порошок сополимера ТФЭ с ГФП после экспонирования с NO и последующего вакуумированияphoto-

лизовать в атмосфере He светом с  $\lambda \geq 260$  нм при 25°C. В этом случае образуется новый тип нитроксильных радикалов  $R_3^+$  с примесью алкильных радикалов, о чем свидетельствует появление сигнала пероксидных радикалов при контакте фотолизованных образцов с воздухом. Для получения индивидуального спектра радикалов  $R_3^+$  фотолиз периодически прерывали, окисляли образовавшиеся алкильные радикалы в пероксидные и экспонировали такие образцы в NO до полного исчезновения радикалов. После удаления оксида азота из ампул регистрировался только спектр ЭПР радикалов  $R_3^+$ . Максимальное количество последних, полученное после длительного фотолиза нефильтрованным, нефокусированным светом лампы ДРШ-1000, составляло ~20% от  $[RO_2]_\Sigma$ .

Спектр ЭПР радикалов  $R_3^+$  состоит из восьми компонент СТС с расщеплением между крайними линиями ~6.7 мТл и  $g$ -фактором 2.0067 (рис. 5а). Радикалы стабильны до 180–190°C, не взаимодействуют с кислородом, образуют легко разлагающиеся непарамагнитные комплексы с NO. Регистрация спектров ЭПР этих образцов при температуре ~180°C не приводит к существенному изменению вида спектра, однако его линии становятся эквидистантными с расщеплением между ними ~0.90 мТл, а сами компоненты сужаются (рис. 5б). Соотношение их амплитуд при 180°C примерно составляет 1 : 5 : 18 : 33 : 33 : 18 : 5 : 1, что близко к ожидаемому 1 : 7 : 21 : 35 : 35 : 21 : 7 : 1 для радикала  $\sim CF_2-NO-CF_3\sim$ , если его пять  $\beta$ -атомов фтора практически магнитно эквивалентны и  $A^N \approx A^F(CF_3) \approx A^F(CF_2)$ . Подобная ситуация была описана в работе [10] для радикалов  $CF_3-NO-CF_2-CFHalX$  и  $CF_3-NO-CF_2-CCl_2X$  в жидкой фазе, для которых  $a^N \approx a^F(CF_3) \approx a^F(CF_2)$ , что приводило к появлению восьмикомпонентных спектров ЭПР с расщеплением между линиями  $0.88 \pm 0.02$  мТл и шириной компонент ~0.14 мТл.

Полученные для  $R_3^+$  при 180°C величина расщепления между компонентами 0.90 мТл и  $g$ -фактор близки к изотропным значениям  $a_{изо}^N$  и  $g_{изо}$ , характерным для радикалов  $R_2^+$ . По-видимому, это связано с тем, что парамагнитный фрагмент радикала  $R_3^+$  расположен на конце макромолекулы и обладает большей подвижностью, чем срединные нитроксильные радикалы  $R_1^+$  и  $R_2^+$ , участвующие только во вращении вокруг оси макромолекулы. Следствием большей подвижности

спиновой метки является усреднение параметров ее спектра ЭПР до значений, близких к изотропным.

Было установлено, что в процессе нагревания до 180°C фотолизованных в течение нескольких часов при 25°C образцов сополимера (в отличие от нефотолизованных) наблюдался очень слабый сигнал третичных алкильных радикалов и радикалов  $R_1^{\cdot}$ . Фотолиз  $\gamma$ -облученных в вакууме, а затем экспонированных в NO образцов сополимера ТФЭ с ГФП не приводил к образованию нитроксильных радикалов  $R_3^{\cdot}$ . Данный факт свидетельствует о том, что одной из стадий синтеза радикалов  $R_3^{\cdot}$  является фотолиз продуктов, образовавшихся при взаимодействии NO именно с пероксидными макрорадикалами сополимера.

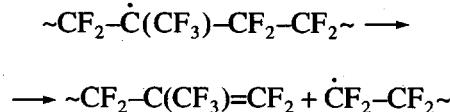
Температурные изменения спектров ЭПР радикалов  $R_1^{\cdot}$  и  $R_3^{\cdot}$  связаны с тем, что для перфторнитроксильных радикалов величина  $A^F(CF_2)$  уменьшается, а  $A^N$  остается практически неизменной [3, 9], поэтому разность ( $A^F - A^N$ ) уменьшается, в результате чего происходит сужение компонент СТС и они становятся эквидистантными.

Рассмотрим возможные пути образования нитроксильных радикалов. В настоящее время механизмы превращения свободных радикалов во фторированных полимерах изучены явно недостаточно, поэтому рассмотренные ниже схемы являются, безусловно, гипотетическими. Они приведены, чтобы проиллюстрировать один из вариантов того, как группа NO может внедряться в середину основной цепи макромолекулы без потери ее ориентации и каким образом в исследуемой системе под действием света могли бы образоваться радикалы  $\dot{CF}_3$ .

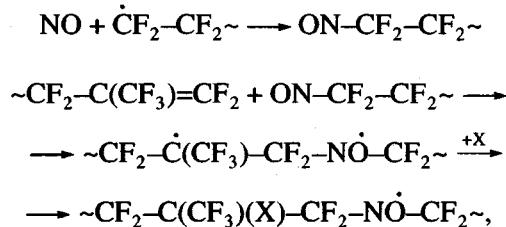
Мы полагаем, что радикалы  $R_1^{\cdot}$  и  $R_2^{\cdot}$ , имеющие одинаковое строение в непосредственном соседстве с парамагнитным центром, образуются в практически одинаковых процессах.

Из экспериментальных данных следует, что радикалы  $R_1^{\cdot}$  и  $R_2^{\cdot}$  возникают в температурной области, в которой в вакууме третичные нитрозосоединения распадаются с регенерацией  $R_{\text{трет}}^{\cdot}$  и, как показали наши и литературные данные [11], происходит гибель этих третичных макрорадика-

лов в инертной атмосфере. Конкретный механизм гибели  $R_{\text{трет}}$  неизвестен, однако для его реализации необходимо пространственное перемещение свободной валентности. Мы полагаем, что первой стадией процесса гибели является  $\beta$ -распад третичных радикалов по реакции



Предположение о возможности  $\beta$ -распада третичных фторалкильных радикалов было сделано в работе [12]. В присутствии оксида азота, образующегося при распаде третичных нитрозосоединений, концевые радикалы могут превращаться в концевые нитрозосоединения, которые вступают в реакцию с соседней двойной связью с образованием нитроксильных макрорадикалов [10]

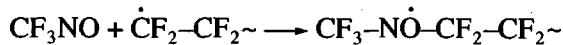
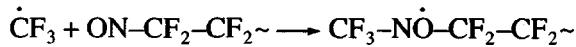
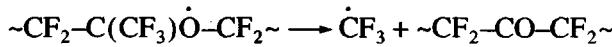
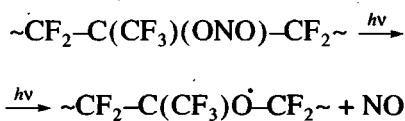
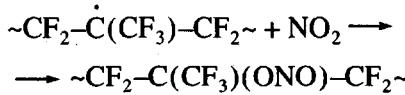
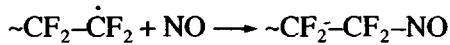
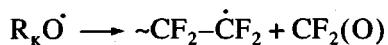
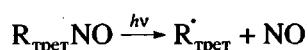
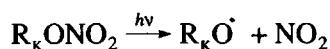
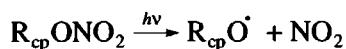
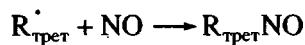


где X – низкомолекулярный радикал, например NO или  $NO_2$ , который образуется в полимере при взаимодействии оксида азота со срединными или концевыми пероксидными радикалами.

Такой механизм позволяет объяснить, почему в сополимере радикалы  $R_1^{\cdot}$  и  $R_2^{\cdot}$  образуются в образцах, облученных как в вакууме, так и на воздухе.

Образование радикалов  $R_3^{\cdot}$  может происходить при взаимодействии радикала  $\dot{CF}_3$  с концевым нитрозосоединением  $\sim CF_2-N=O$  или  $CF_3NO$  с концевым фторалкильным макрорадикалом  $\dot{C}F_2-CF_2 \sim$ . Приведенная ниже схема процесса является одним из вариантов, позволяющим объяснить их образование в исследуемой системе под действием света:





Такая последовательность процессов объясняет, почему радикалы  $R_3^{\cdot}$  не образуются при фотолизе образцов сополимера, облученного в вакууме и экспонированного затем в NO. В этих условиях в сополимере не образуются нитраты, фотолиз которых дает диоксид азота, необходимый для превращения третичных алкильных радикалов в соответствующие аллоксильные макрорадикалы и далее в  $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ . Расходование третичных алкильных радикалов в реакции с  $\text{NO}_2$  приводит к тому, что при нагревании фотолизованных образцов сополимера появляются лишь

следовые количества третичных алкильных макрорадикалов и радикалов  $R_1^{\cdot}$ .

В заключение следует отметить, что полученные в сополимере ТФЭ с ГФП нитроксильные макрорадикалы являются оптимальными спиновыми метками для исследования динамики различных участков макромолекулы. Радикалы  $R_1^{\cdot}$  и  $R_2^{\cdot}$  отражают движение сегментов, расположенных в середине полимерной цепи, в то время как спектры ЭПР радикалов  $R_3^{\cdot}$  несут информацию о движении концевых фрагментов макромолекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и спиновые зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
2. Sakaguchi M., Kashiwabara H. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1980. V. 8. № 8. P. 563.
3. Гапонова И.С., Парийский Г.Б. // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 10. С. 49.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реагенты. Руководство по приготовлению неорганических реагентов и препаратов в лабораторных условиях. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1955. С. 17.
5. Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 129.
6. Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1542.
7. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М.: Химия, 1973.
8. Jiang X.-K. // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. № 2. P. 189.
9. Katsumara Y., Ishigura K., Tabata Y. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 24. P. 3152.
10. Sutcliffe L.H., Zylnik A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1985. V. 81. № 3. P. 679.
11. Iwasaki M., Toryama K., Sawaki T., Inoue M. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 2. P. 554.
12. Scherer K.V., Jr., Ono T., Yamanouchi K., Fernandez R., Henderson P., Goldwhite H. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 3. P. 718.

**Formation of Nitroxyl Macroradicals  
in the Tetrafluoroethylene–Hexafluoropropylene Copolymer  
by Free-Radical Reactions in the Presence of Nitrogen Oxide**

I. S. Gaponova and G. B. Pariiskii

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract**—Methods for obtaining the spin labels (nitroxyl macroradicals) in the tetrafluoroethylene–hexafluoropropylene copolymer were developed. The radicals are formed by thermal or photochemical free-radical reactions of the products of the interaction of alkyl and peroxide macroradicals with nitrogen oxide. Two types of spin labels, containing the paramagnetic fragment in the middle or at the end of the macromolecule, are obtained:  $R'_F - CF_2 - \dot{NO} - CF_2 - R''_F$  and  $R'_F - CF_2 - \dot{NO} - CF_3$ . The range of their thermal stability and parameters of their EPR spectra are determined.