

УДК 541.64:539.199:546.172

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ И ПОЛИКАПРОАМИДОМ¹

© 1998 г. И. С. Гапонова, Е. Я. Давыдов, Г. Г. Макаров, Г. Б. Парийский, В. П. Пустошный

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 26.02.97 г.

Принята в печать 25.11.97 г.

Рассмотрен механизм образования продуктов взаимодействия двуокиси азота с поливинилпирролидоном и поликапроамидом. Методами УФ- и ИК-спектроскопии показано, что основными молекуллярными продуктами в поливинилпирролидоне являются нитриты и нитрозоамиды, в поликапроамиде – нитрозоамиды. Зарегистрировано образование стабильных ацилалкилнитроксильных и иминоксильных радикалов в поливинилпирролидоне и ацилалкилнитроксильных радикалов в поликапроамиде. Инициирование образования молекуллярных продуктов и стабильных радикалов обусловлено селективной реакцией отрыва атома водорода либо от связей N–H, либо от связей C–H в α -положении к амидным группам мономерных звеньев.

Окислы азота являются токсичными и агрессивными составляющими атмосферы. Для разработки методов защиты различных материалов, в том числе и полимерных, необходимо знание механизма реакций с участием окислов азота. По сравнению с огромной литературой, посвященной исследованию таких реакций с различными органическими веществами в жидкой фазе [1], сведения о механизме взаимодействия окислов азота с твердыми полимерами не столь многочисленны [2]. Для выяснения особенностей механизма реакций в полимерах необходимо идентифицировать природу молекуллярных и свободнорадикальных продуктов, а также установить тип реакционноспособных химических связей мономерных звеньев, ответственных за инициирование процессов старения полимерных материалов в присутствии окислов азота. В настоящей работе проведено сравнительное исследование природы и механизма образования продуктов взаимодействия двуокиси азота с поликапроамидом (ПКА) и поливинилпирролидоном (ПВП), содержащими амидные группы в основной цепи и боковых фрагментах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двуокись азота получали термическим разложением нитрата свинца, окись азота, использованную в некоторых опытах, – по реакции 30%-ной азотной кислоты с медью [3]. Опыты проводили на по-

рошкообразных ПКА и ПВП с $M_n = 2.3 \times 10^4$ и 3.0×10^5 соответственно. Навески полимеров (50–100 мг) помещали в кварцевые ампулы, предназначенные для измерения спектров ЭПР и снабженные вакуумным краном. Ампулы соединяли со стеклянной емкостью объемом 1 л. После откачки до остаточного давления 0.133 Па кран перекрывали и заполняли емкость NO_2 до концентраций 1×10^{-4} – 8.5×10^{-4} моль/л. Сразу после введения NO_2 в ампулу с образцом начинали регистрировать спектры ЭПР на радиоспектрометре “ЭПР-В ИХФ” при комнатной температуре. В опытах по генерированию радикалов в присутствии NO_2 и NO стеклянную емкость предварительно заполняли смесью этих газов. Кинетику образования радикалов измеряли в относительных единицах сопоставлением интенсивностей их компонент в спектрах ЭПР с сигналом бокового эталона хлорной меди. Молекуллярные продукты взаимодействия ПВП и ПКА с NO_2 определяли методами УФ- и ИК-спектроскопии на спектрометрах “Specord UV-VIS” и “Specord IR-75”. В ПКА спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали на пленках толщиной 1–2 мкм, полученных из раствора полимера в концентрированной муравьиной кислоте. ИК-спектры ПКА снимали на пленках толщиной 1–5 мкм, используя в качестве подложки пластины KRS-5. Некоторые измерения выполняли на ИК-спектрометре IFS-45 “Beckman”². Перед регистрацией ИК-спектров экспонированные в NO_2 пленки ПКА откачивали в вакууме в течение 1 ч.

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

² Авторы выражают благодарность А. В. Никитину за помощь в проведении этих измерений.

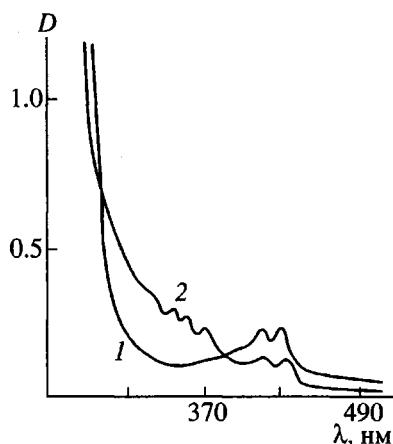


Рис. 1. Спектры поглощения ПКА (1) и ПВП (2), экспонированных в NO_2 : 1 – пленка, 2 – раствор ПВП в хлороформе.

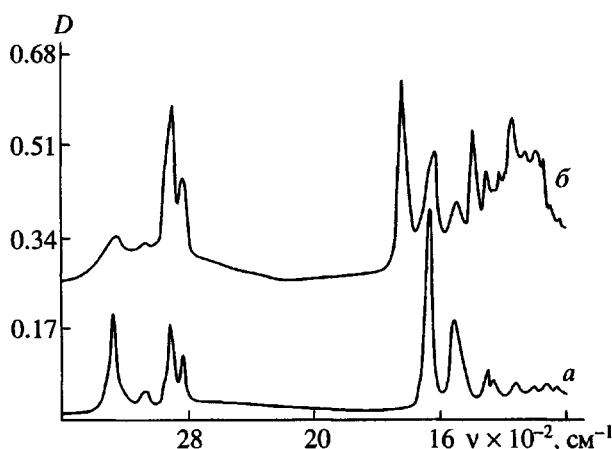


Рис. 2. ИК-спектры исходных пленок ПКА (а) и экспонированных в NO_2 (б).

Продукты реакции ПВП идентифицировали по УФ-спектрам растворов в хлороформе полимера, подвергнутого воздействию NO_2 . Концентрацию NO_2 в газовой фазе определяли по оптической плотности в области 410 нм [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В УФ-спектрах продуктов взаимодействия двуокиси азота с ПКА и ПВП наблюдали появление общих и различных полос поглощения. Так, в спектрах (рис. 1) видны схожие по форме полосы в области 390–435 нм. Для ПКА они имеют три максимума при 386, 410 и 430 нм. В ПВП отчетливо видны максимумы при 413 и 435 нм. Характерная спектральная область, а также наличие структуры позволяют приписать наблюдаемые УФ-полосы нитрозоамидным группам [5].

Превращение N-H-групп ПКА в нитрозоамиды подтверждается также методом ИК-спектро-

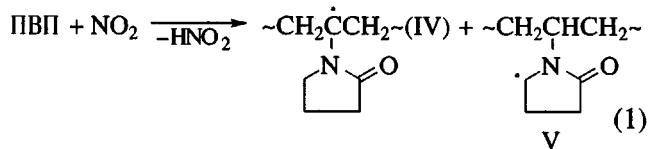
скопии. На рис. 2 представлены спектры исходной и экспонированной в NO_2 пленок. Из сопоставления спектров видно, что в результате реакции происходит резкое уменьшение интенсивности полосы с $\nu = 3293 \text{ см}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями связанных водородными связями групп N-H полимера. Также резко падает интенсивность характерных для ПКА полос Амид I ($\nu = 1642 \text{ см}^{-1}$) и Амид II ($\nu = 1563 \text{ см}^{-1}$). Вместо них в спектре экспонированного в NO_2 полимера появляется полоса $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям групп C=O нитрозоамидов, и полосы $\nu = 1504$ и 1387 см^{-1} , относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям групп N=O нитрозоамидов [6]. Полоса ($\nu = 1580 \text{ см}^{-1}$), характерная для колебаний NO_2 групп в нитроамидах, не наблюдается, т.е. действительно основным процессом превращения ПКА в атмосфере NO_2 является нитрозирование по амидной группе. Было установлено, что начальная скорость накопления оптической плотности полосы $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$ в области $[\text{NO}_2] = 4 \times 10^{-5}$ – 4×10^{-4} моль/л пропорциональна $[\text{NO}_2]^n$, где $n \approx 2$. Оценку начальной скорости проводили по касательной в нулевой точке кинетики роста оптической плотности данной полосы.

Кроме полос нитрозоамидов в УФ-спектре ПВП наблюдали также поглощение в области 320–380 нм (рис. 1). Характерной особенностью этого поглощения является система полос, отстоящих друг от друга на ~ 10 нм. Данный факт указывает на образование алкилнитритов [7] в ходе реакции ПВП с NO_2 .

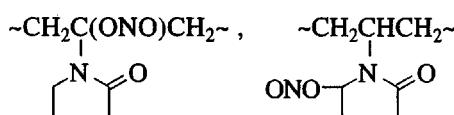
Спектры ЭПР, регистрируемые при введении NO_2 в ампулы с образцами ПВП и ПКА, представлены на рис. 3. Спектр в ПКА представляет собой характерный для ацилалкилнитроксильных радикалов в твердой фазе анизотропный тройплет с $A_{\parallel}^N = 1.94 \text{ мTл}$ и $g_{\parallel} = 2.003$ (радикал I) [8, 9]. В ПВП спектр ЭПР представляет собой суперпозицию сигналов радикалов I и иминоксильных радикалов II с параметрами $A_{\parallel}^N = 4.33 \text{ мTл}$, $A_{\perp}^N = 2.44 \text{ мTл}$; $g_{\parallel} = 2.0029$, $g_{\perp} = 2.0053$ [10]. Следует отметить, что предельные концентрации стабильных азотокислых радикалов в ПВП и ПКА намного меньше концентрации молекулярных продуктов. Приблизительная оценка на основании известных коэффициентов экстинкции [5, 7] показывает, что 90% NO_2 превращается в нитрозоамиды и нитриты.

Результаты анализа УФ- и ЭПР-спектров позволяют предложить следующий механизм превращений ПВП, инициированных двуокисью азота. По всей видимости, наибольшую активность в реакции отрыва атома водорода проявляют связи C–H в α -положении по отношению к амидным группам. В ПВП имеется два типа таких близких

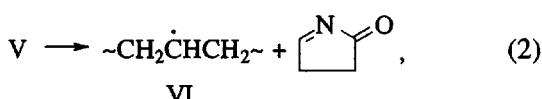
по энергии разрыва связей C–H. Следовательно, можно ожидать появления в первичной реакции с NO_2 двух макрорадикалов, в которых свободная валентность локализована в основной цепи и боковом цикле



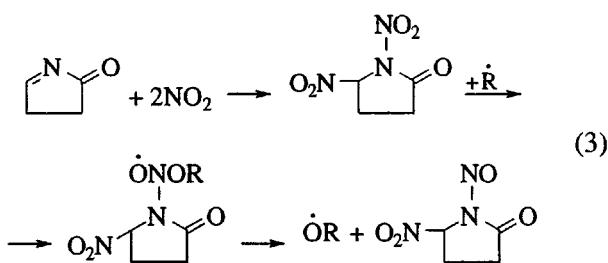
Рекомбинация радикалов IV и V с молекулами NO_2 приводит к образованию нитритов, регистрируемых по УФ-спектрам



При β -распаде радикалов V возникают нитроазамиды. При этом сначала происходит отщепление циклического фрагмента от основной цепи



затем реакция NO_2 по двойным связям дает конечный продукт [11]



Механизм образования азотокисных радикалов также связан с реакциями первичных радикалов IV и V. Азотистая кислота может быть, по-видимому, источником окиси азота в данной системе



Рекомбинация окиси азота и радикалов V инициирует образование иминоксильных радикалов II, регистрируемых методом ЭПР. Этот процесс включает такие последовательные реакции: об-

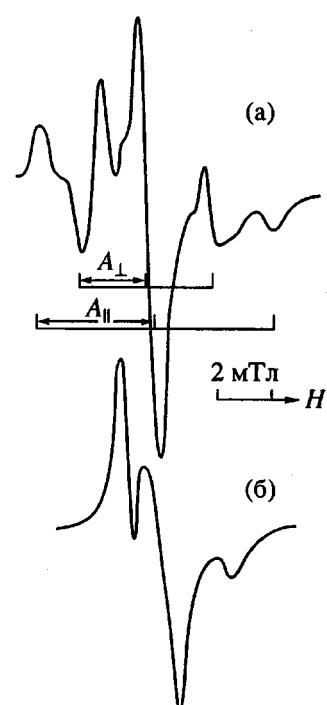
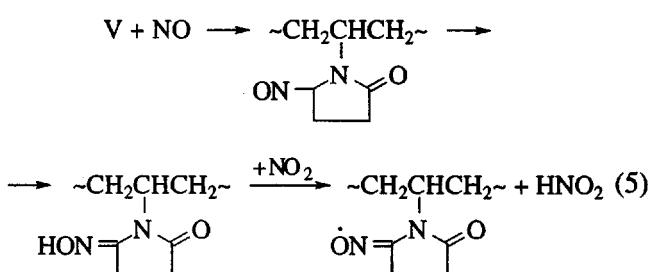
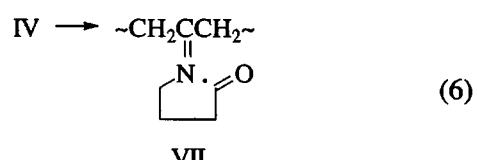


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов в ПВП (а) и ПКА (б), генерированных NO_2 .

разование нитрозосоединений, их изомеризация в оксим [1], отрыв атома водорода NO_2 от оксими



Образованием окиси азота по реакции (4) можно также объяснить появление в ПВП ацилалкилнитроксильных радикалов I. При этом следует допустить возможность распада макрорадикалов IV с раскрытием пирролидонового цикла, аналогично их фотодиссоциации [12]



Далее в реакции двойного радикального акцептирования с участием NO образуются

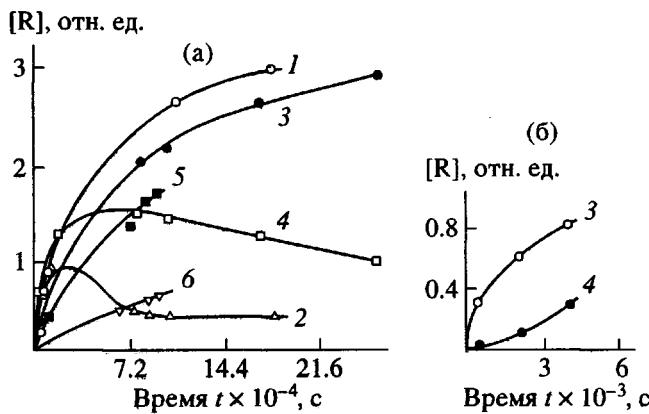
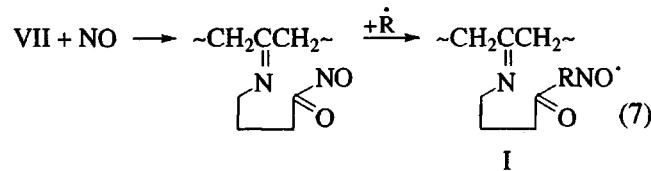


Рис. 4. Кинетика накопления радикалов I (1, 3, 5) и II (2, 4, 6) в ПВП (а) и начальный участок для кривых 3 и 4 (б). Содержание NO_2 8.55×10^{-4} (1, 2) и 4.0×10^{-4} моль/л (3, 4); 5, 6 – смесь NO_2 (10^{-4} моль/л) + NO (3.0×10^{-4} моль/л).

ацилнитрозосоединения – эффективные спиноевые ловушки [13], а затем радикалы I



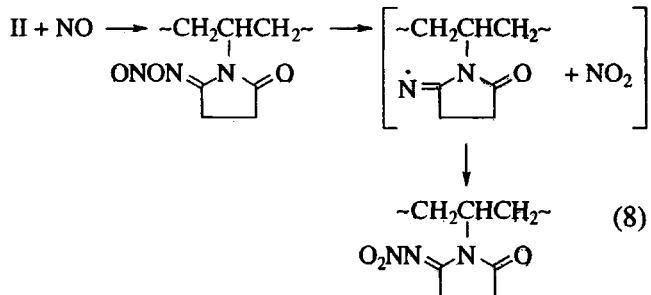
Отметим, что в качестве $\dot{\text{R}}$ может быть любой нестабилизирующийся при обычных температурах свободный радикал, например IV, V, VI.

Кинетика накопления стабильных нитроксильных радикалов в ПВП отражает особенности механизма их образования. В кинетических экспериментах варьировали концентрацию NO_2 в газовой фазе, а также использовали смесь $\text{NO}_2 + \text{NO}$. Как видно из рис. 4а, кинетика накопления радикалов I и II имеет качественные различия. В то время как концентрация радикалов I достигает предельного значения, для радикалов II она проходит через максимум. Существенные различия в кинетике заметны и на начальных стадиях накопления (рис. 4б). Радикалы I образуются с заметным ускорением в отличие от радикалов II.

Эти результаты согласуются с предположенными реакциями (5). Действительно, скорость образования радикалов VII должна возрастать по мере накопления до некоторой стационарной концентрации нитрозогруппы, являющейся ловушкой для макрорадикалов. При этом лимитирующей стадией образования радикалов VII, по-види-

мому, является сближение нитрозогруппы с макрорадикалом $\dot{\text{R}}$. В твердом полимере этот процесс может испытывать существенные затруднения из-за низкой молекулярной подвижности.

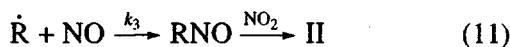
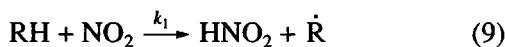
Отсутствие заметного периода индукции на начальных стадиях образования радикалов II можно объяснить псевдоклеточным характером этого процесса. Принимая во внимание низкий предельный выход стабильных радикалов по сравнению с выходом основных молекулярных продуктов превращения ПВП, можно допустить, что генерирование радикалов II связано с реакцией димерной формы N_2O_4 , которая является примесью в двуокиси азота. В реакции отрыва атома водорода димерной формой с учетом равновесия $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ образуются две молекулы азотистой кислоты на близком расстоянии. Их трансформация по реакции (4) приводит к тому, что NO и NO_2 оказываются вблизи радикалов V. Можно допустить поэтому, что последовательные реакции (5) протекают практически в “клеточном” пространстве и не лимитируются взаимной диффузией реагентов. Прохождение через максимум концентрации радикалов II, возможно, обусловлено их гибеллю при последующей рекомбинации с NO, которая накапливается по ходу нитрования полимера



Такой механизм гибели иминоксильных радикалов рассмотрен в работе [14]. Время достижения и величина максимальной концентрации II тем меньше, чем выше исходная концентрация NO_2 (рис. 4а).

Из графиков рис. 4а следует, что скорость накопления радикалов I и предельная их концентрация практически не меняются при изменении исходной концентрации NO_2 в 2 раза. На основании этого факта можно сделать вывод о лимитирующей стадии их образования. Было установлено, что скорость поглощения NO_2 полимером пропорциональна концентрации NO_2 в газовой фазе,

Упрощенную схему реакций нитрования ПВП можно представить так:



где \dot{R} – макрорадикалы, генерируемые в первичной реакции ПВП с NO_2 , а \dot{R}_{VI} , \dot{R}_{VII} – свободнорадикальные продукты их распада. Не рассматривая начальные стадии процесса (рис. 4б) и полагая концентрации \dot{R} , \dot{R}_{VII} и $R_{VII}NO$ стационарными, можно получить

$$[\dot{R}] = \frac{k_1[RH][NO_2]}{k_2[NO_2] + k_3[NO] + k_4 + k_7} \quad (16)$$

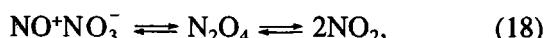
$$[R_{VII}NO] = \frac{k_4}{k_6} \quad (17)$$

В связи с тем, что $[NO_2] \gg [NO]$, а $k_2 \sim k_3$, можно считать $k_2[NO_2] \gg k_3[NO]$. Тогда, если $k_2[NO_2] \gg \gg k_4 + k_7$, то $[\dot{R}] \sim k_1[RH]/k_2$ и $d[I]/dt \sim (k_4 k_1[RH])/k_2$. Таким образом, независимость скорости накопления ацилалкилнитроксильных радикалов от концентрации NO_2 в газовой фазе показывает, что лимитирующей стадией их образования является превращение макрорадикалов \dot{R} по реакциям (12) и (15). Этот вывод косвенно подтверждается также кинетикой накопления радикалов I и II при действии смеси $NO_2 + NO$ на ПВП (рис. 4а, кривые 5, 6). В данном случае концентрация NO_2 в ~8 раз меньше по сравнению с опытом, представленным кривыми 1 и 2, однако начальная скорость накопления радикалов I уменьшается лишь в 2 раза. Скорость образования иминоксильных радикалов II в этих условиях сильно падает, что согласуется с механизмом их гибели по реакции (8) [14].

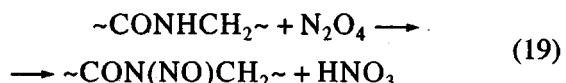
Следует отметить, что за весь период накопления радикалов I в опытах, представленных кинетическими кривыми 1 и 3 на рис. 4а, обнаружено

лишь незначительное уменьшение концентрации NO_2 в газовой фазе (~10%). В этой связи наблюдаемое уменьшение скорости образования радикалов I в ходе экспонирования ПВП, по всей видимости, отражает скорость расходования лишь реакционноспособных пирролидоновых циклов, участвующих в реакциях (12)–(14). При этом основное количество поглощенной NO_2 переходит в алкилнитриты и нитрозоамиды.

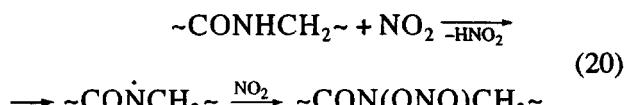
В ПКА образование нитрозоамидных групп можно объяснить в рамках существующих представлений о реакции NO_2 со связями N–H [6]. Принимая во внимание равновесие



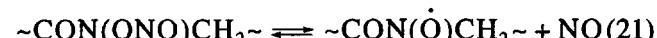
образование нитрозоамида можно представить следующим образом:



Реакция (19) подтверждается тем, что, как отмечено выше, начальная скорость поглощения NO_2 в ПКА пропорциональна $[NO_2]^n$, $n \approx 2$. Взаимодействие же NO_2 со связями N–H по радикальному механизму, вероятно, приводит к ацилалкилнитроксильным радикалам III (рис. 3б). При этом сначала образуются макрорадикалы, которые в результате рекомбинации с NO_2 превращаются в неустойчивое промежуточное соединение



Последнее в равновесном процессе диссоциации дает регистрируемые радикалы III



III

Существование равновесия (21) подтверждается тем, что при последующей откачке образцов ПКА, подвергнутых воздействию NO_2 , интенсивность спектра ЭПР заметно возрастает вследствие смещения равновесия в сторону образования ацилалкилнитроксильных радикалов ПКА.

Таким образом, основными молекулярными продуктами нитрования ПВП и ПКА являются нитрозоамиды и нитриты. Наряду с ними образуются стабильные нитроксильные радикалы. Их структура, а также механизм образования, свидетельствуют о селективности первичной реакции отрыва атома водорода от макромолекул. В этой

реакции участвуют либо связи N–H (ПКА), либо связи C–H в α -положении по отношению к амидной группе (ПВП).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия нитро- и нитрозогруппы / Под. ред. Фойера Г. М.: Мир, 1972.
2. Jelinek H.H.G. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1978. Ch. 9.
3. Калякин Ю.В. Чистые химические реагенты. М.: Госхимиздат, 1947. С. 15, 18.
4. Hall T.C., Blacet F.E. // J. Phys. Chem. 1952. V. 20. № 11. P. 1745.
5. Djerassi C., Lund L., Bunnenberg E., Sjoberg B. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 10. P. 2307.
6. White E.H. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 22. P. 6008.
7. Ungrande H.E., Smiley R.A. // J. Org. Chem. 1956. V. 21. № 9. P. 993.
8. Буяченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. С. 199.
9. Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 262.
10. Lakkaraju S., Zhang J., Roth H.D. // J. Chem. Soc., Perkin Trans II. 1993. № 11. P. 2319.
11. Arens W., Bernatt A. // Tetrahedron Lett. 1973. № 43. P. 4281.
12. Мельников М.Я., Бочкарёва Л.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 1. С. 132.
13. Maruthamathu P., Scaiano J.C. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 14. P. 1588.
14. Mandelhall G.D., Ingold K.U. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 2963.

Interaction of Nitrogen Oxides with Poly(vinylpyrrolidone) and Poly(caproamide): Molecular and Free-Radical Products

I. S. Gaponova, E. Ya. Davydov, G. G. Makarov, G. B. Pariiskii, and V. P. Pustoshnyi

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

Abstract—The mechanism for the reaction of nitrogen dioxide and poly(vinylpyrrolidone) or poly(caproamide) is discussed. As evidenced by UV and IR spectroscopy, the reaction with poly(vinylpyrrolidone) yielded mainly nitrites and nitrosoamides, while in the case of poly(caproamide), nitrosoamides were the major products. Stable acylalkylnitroxyl and iminoxyl radicals were registered for the reaction with poly(vinylpyrrolidone), while acylalkylnitroxyl radicals were detected in poly(caproamide). The formation of molecular products and stable radicals was initiated by the selective H abstraction from either N–H or C–H bonds taking α -positions with respect to the amide groups of monomer units.