

УДК 541(64+14+515)

ГЕНЕРИРОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ЦЕРИЙАММОНИЙНИТРАТА

© 2003 г. Е. Я. Давыдов, И. С. Гапонова, Г. Б. Парийский

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 29.10.2002 г.

Принята в печать 16.12.2002 г.

На примере поливинилпирролидона и полиметилметакрилата рассмотрена возможность применения процесса фотовосстановления церийаммонийнитрата для генерирования в полимерах стабильных нитроксильных радикалов. В процессе фотолиза полимеров с добавками церийаммонийнитрата светом с $\lambda > 280$ нм при комнатной температуре методом ЭПР зарегистрировано образование диалкилнитроксильных и ацилалкилнитроксильных радикалов. Обсуждается механизм обнаруженных радикальных реакций и проведена оценка эффективности генерирования радикалов в зависимости от исходной концентрации церийаммонийнитрата в поливинилпирролидоне.

Взаимодействие оксидов азота с полимерными материалами приводит к существенным изменениям их химических и механических свойств в результате деструктивных процессов и образования различных молекулярных продуктов [1]. В ходе экспонирования ряда полимеров в атмосфере оксидов азота зарегистрировано образование стабильных азотсодержащих радикалов. Исследование их структуры и кинетики образования позволило установить особенности механизма свободнорадикальных процессов, протекающих в этих условиях [2]. Некоторые из образующихся азотсодержащих радикалов можно также рассматривать в качестве спиновых меток и применять, как показано на примере каучуков, для изучения молекулярной динамики [3] и структуры реакционного фронта в процессе нитрования твердых полимеров [4]. Однако эффективное образование спиновых меток (например, при экспонировании в атмосфере диоксида азота) происходит, как правило, в том случае, если макромолекулы содержат определенные функциональные группы: двойные связи С–С, амидные группы [5, 6]. Полимеры, не содержащие такие группы, достаточно инертны к действию NO_2 [2], и стабильные радикалы в этих условиях обычно не регистрируются. В этой связи представляется интерес поиск и разработка других более универсальных способов введения спиновых меток в макромолекулы, основанных на од-

новременном генерировании наряду с оксидами азота активных радикалов или атомов. Такие активные радикальные частицы способны инициировать при отрыве атомов водорода от связей С–Н образование первичных макрорадикалов, которые в последующих реакциях с оксидами азота могут превращаться в спиновые метки. В настоящей работе рассмотрена возможность применения для этих целей процесса фотовосстановления церийаммонийнитрата $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (ЦАН). На примерах поливинилпирролидона (ПВП) и ПММА проведено исследование природы нитроксильных радикалов и обсуждается механизм их образования при фотолизе ЦАН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ЦАН квалификации ч.д.а., ПВП с $M_\eta = 3.0 \times 10^5$ и ПММА с $M_w = 1.2 \times 10^5$. Образцы ПВП с добавками ЦАН (4.5×10^{-3} – 2.5×10^{-1} моль/кг) готовили из совместных водных растворов полимера и добавки высушиванием в вакуумном шкафу. Для приготовления образцов ПММА сначала наносили ЦАН из водного раствора на поверхность аэросила (удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$) в соотношении 1 : 40 по массе. Модифицированный аэросил вводили в ПММА (50 мас. %) из 5%-ного раствора полимера в хлороформе испарением растворителя. Навески (50 мг) порошкообразных образцов помещали в ампулы, предназначенные для измерения спектров ЭПР, и об-

E-mail: pbg@sky.chph.ras.ru (Давыдов Евгений Яковлевич).

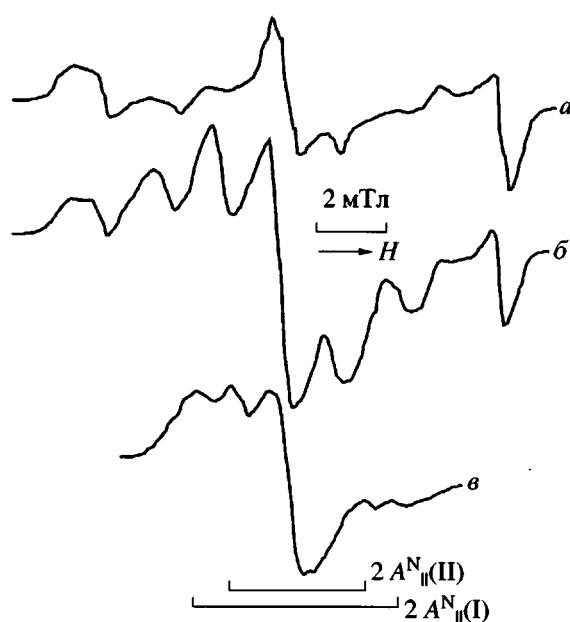
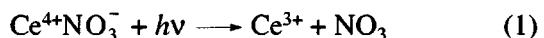


Рис. 1. ЭПР-спектры ПВП с ЦАН, облученного светом с $\lambda > 280$ нм при 77 (а, б) и 295 К (в). Продолжительность фотолиза 2 (а) и 60 мин (б).

лучали фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-500 с $\lambda > 280$ нм в вакууме ($\sim 10^{-3}$ мм Hg) или на воздухе. Также проводили фотолиз 5%-ных растворов ПВП с добавками ЦАН в хлороформе. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-В (ИХФ РАН). Величины g -факторов радикалов и константы СТВ измеряли с помощью стандартного сигнала ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения ЦАН обусловлены переносом заряда с нитрат-аниона на ион Ce^{4+} и характеризуются широкой и интенсивной полосой поглощения с максимумом при 305 нм [7]. В первичной реакции фотопереноса электрона на центральный ион образуется радикал NO_3^- [8]



Радикалы NO_3^- имеют три полосы оптического поглощения в области 500–700 нм с большими коэффициентами экстинкции ($\epsilon_{660} = 3000$ л/моль см) [9]. При этом, как отмечено в работе [10], энергия диссоциации связи NO_2-O меньше энергии квантов света в области поглощения радикалов NO_3^- .

Поэтому под действием света с $\lambda < 570$ нм они способны диссоциировать



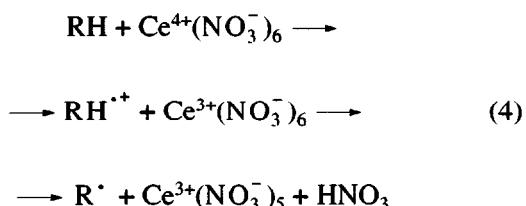
Поглощение в более длинноволновой области с $\lambda < 620$ нм вызывает диссоциацию триоксида азота по реакции [9]



Таким образом, при фотолизе добавок ЦАН в полимерах возможно образование кроме оксидов азота и атомарного кислорода.

Образование диоксида азота по реакциям (1) и (2) подтверждается измерениями ЭПР. На рис. 1 приведен спектр (спектр а), полученный на начальных стадиях облучения ПВП с ЦАН светом с $\lambda > 280$ нм при 77 К. Этот трехкомпонентный спектр с явно выраженной анизотропией g -фактора и СТС по своей форме хорошо согласуется с аналогичным спектром NO_2 в поликристаллическом замороженном аргоне [11]. На более поздних стадиях фотолиза (рис. 1, спектр б) появляются дополнительные сигналы, которые, по-видимому, принадлежат макрорадикалам ПВП, возникающим в реакциях связей С–Н с атомарным кислородом. Как известно, атомарный кислород весьма активен в реакциях отрыва атомов водорода даже при криогенных температурах, а образующийся при этом гидроксильный радикал также способен отрывать атом водорода от окружающих макромолекул [12].

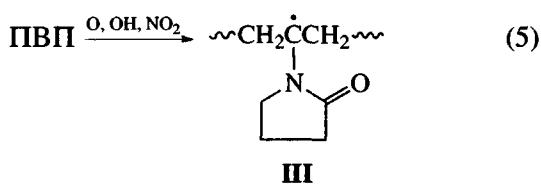
В литературе рассмотрен и другой механизм генерирования радикалов при низкотемпературном фотовосстановлении ЦАН в различных низкомолекулярных органических соединениях [13]. Он связан с фотопереносом электрона донорных групп органических молекул, находящихся в координационной сфере ионов Ce^{4+} . При этом должны образовываться катион-радикалы, которые при отщеплении протонов переходят в свободные радикалы



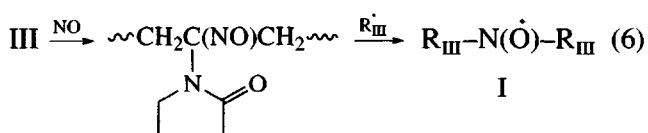
Однако регистрация NO_2 как основного парамагнитного продукта на начальных стадиях низкотемпературного фотолиза ЦАН в ПВП свидетельствует в пользу механизма, включающего реакции (1)–(3).

Дальнейшее подтверждение такого механизма получено в процессе фотолиза образцов при комнатной температуре в вакууме (рис. 1, спектр σ). В спектре, снятом в тех же условиях, можно выделить два анизотропных триплетных сигнала. Один из них характеризуется следующими параметрами: $A_{\parallel}^N = 3.18 \text{ мTл}$ и $g_{\parallel} = 2.0024 \pm 0.0005$ (радикал I). Такие параметры соответствуют спектрам радикалов диалкилнитроксильного типа с заторможенным вращением, регистрируемым в твердых полимерах [2]. Другой триплет представляет собой характерный для ацилалкилнитроксильных радикалов в ПВП [5] сигнал с $A_{\parallel}^N = 2.15 \text{ мTл}$ и $g_{\parallel} = 2.0027 \pm 0.0005$ (радикал II).

Образование нитроксильных радикалов I и II можно объяснить превращением макрорадикалов, генерированных в первичных реакциях взаимодействия атомарного кислорода, гидроксильных радикалов или NO_2 с наименее прочными третичными связями C–H основной цепи

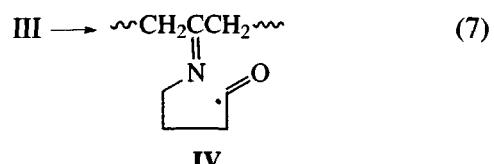


В реакции двойного радикального акцептирования с участием оксида азота образуются сначала нитрозосоединения, а затем диалкилнитроксильные радикалы I

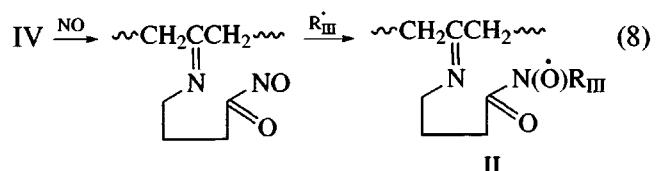


Однако возможен другой путь превращения радикалов III – термический или фотохимический рас-

пад с раскрытием пирролидонового цикла и образованием ацильных радикалов

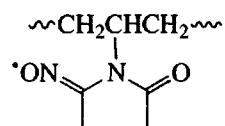


Далее радикалы IV по аналогии с реакцией (6) переходят в регистрируемые ацилалкилнитроксильные радикалы



Приведенный механизм образования нитроксильных радикалов в ПВП предполагает участие в реакциях оксида азота. Это условие реализуется при фотолизе ЦАН в процессе диссоциации триоксида азота по реакции (2).

Следует отметить полное отсутствие в спектре ЭПР (рис. 1, спектр σ) сигнала иминоксильных радикалов



Радикалы такого типа эффективно образуются при экспонировании ПВП в атмосфере диоксида азота [5], тогда как радикалы I в этих условиях обнаружены не были. Приведенные факты указывают на различие в механизме радикальных процессов, протекающих под действием диоксида азота и при фотовосстановлении ЦАН. Возможно, что такие различия связаны с присутствием в атмосфере диоксида азота его димера N_2O_4 , способного инициировать радикальные реакции благодаря своим окислительным свойствам по специальному (ион-радикальному) механизму [14].

Фотолиз ЦАН позволяет накапливать нитроксильные радикалы не только в твердом ПВП, но и в его растворах. Соответствующие спектры ЭПР приведены на рис. 2. В спектре a присутствует анизотропный сигнал радикалов I с сильно заторможенной вращательной подвижностью ($A_{\parallel}^N = 2.90 \text{ мTл}$). Радикалы, характеризуемые таким

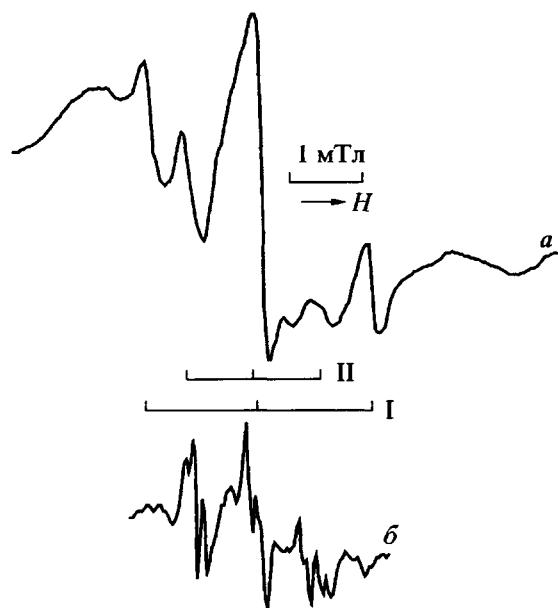


Рис. 2. ЭПР-спектры ПВП с ЦАН в хлороформе после облучения светом с $\lambda > 280$ нм при 295 К; запись спектров при амплитуде высокочастотной модуляции 0.31 (а) и 0.12 мТл/мм (б).

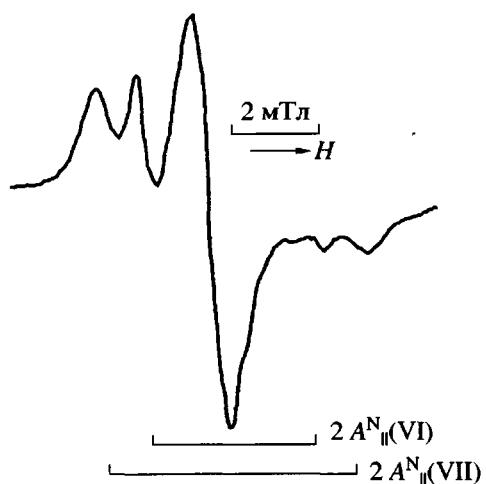


Рис. 3. ЭПР-спектр ПММА с ЦАН, облученного светом с $\lambda > 280$ нм при 295 К.

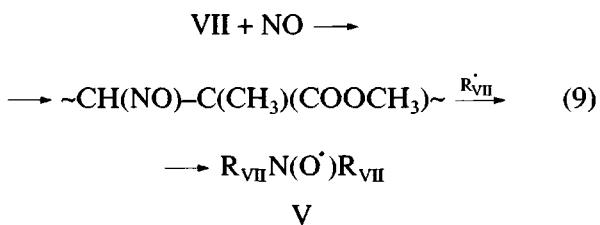
спектром, по-видимому, локализованы в гель-фракции, образующейся в результате сшивания макромолекул по реакции (6). Те же радикалы, перешедшие в раствор, имеют тройственный спектр с типичной для диалкилнитроксильных радикалов изотропной константой СТВ $a^N = 1.58$ мТл. В центральной части спектра присутствует также сигнал радикалов II. Запись того же спектра при уменьшении амплитуды высокочастотной модуляции

(рис. 2, спектр б) позволила разрешить СТС и подтвердить структуру радикалов II, образующихся по реакции (8). Этот спектр можно представить в виде триплета с $a^N_1 = 0.81$ мТл [15], каждая компонента которого расщеплена на тройлет вследствие СТВ с β -атомом азота (фрагмент радикала III): $a^N_2 = 0.136$ мТл.

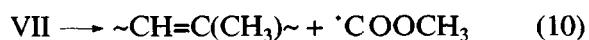
Роль активных атомов и радикалов, образующихся наряду с оксидами азота при фотолизе ЦАН, в процессе генерирования нитроксильных радикалов подтверждена на примере ПММА. Он относится к тем карбоцепным полимерам, в которых при экспонировании в атмосфере диоксида азота какие-либо стабильные азотсодержащие радикалы в заметном количестве не образуются. Это, по-видимому, связано с тем, что радикалы NO_2 недостаточно активны в реакциях отрыва атомов водорода от вторичных и третичных связей С-Н мономерных звеньев и не могут эффективно инициировать радикальные реакции [2]. Однако при облучении светом с $\lambda > 280$ нм образцов ПММА с добавкой ЦАН обнаружено появление нитроксильных радикалов, аналогичных по своей природе радикалам в ПВП. Этот результат иллюстрирует рис. 3, на котором представлен записанный в данных условиях спектр ЭПР. Как и в ПВП, он состоит из двух анизотропных тройлетных сигналов, которые по значениям констант СТВ точно соответствуют радикалам диалкилнитроксильного и ацилалкилнитроксильного типов:

$$A_{\parallel}^N = 3.21 \text{ мТл (радикал V)} \text{ и } 2.21 \text{ мТл (радикал VI).}$$

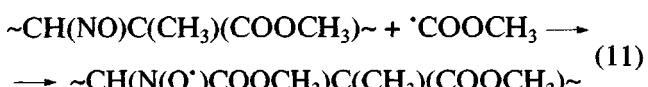
Механизм образования стабильных радикалов в ПММА включает, по аналогии с ПВП, стадию генерирования макрорадикалов в реакциях отрыва атомов водорода от наименее прочных связей С-Н метиленовых групп атомарным кислородом и гидроксильными радикалами: $\sim \text{C}\cdot\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\sim$ (VII). В результате последовательных реакций с оксидом азота макрорадикалы VII переходят в диалкилнитроксильные радикалы



Установлено, что макрорадикалы VII фотохимически активны и распадаются под действием света с $\lambda > 280$ нм с отщеплением метоксикарбонильных радикалов [16]



В реакциях низкомолекулярных метоксикарбонильных радикалов с нитрозосоединениями образуются ацилалкилнитроксильные радикалы



VI

Интересно сравнить состав стабильных радикалов в ПММА при фотолизе ЦАН и при облучении полимера без добавок светом ртутной лампы в атмосфере оксида азота [17]. В процессе фотолиза ПММА в присутствии NO при комнатной температуре регистрировали только ацилалкилнитроксильные радикалы (типа VI). Слабый сигнал диалкилнитроксильных радикалов, аналогичных по структуре радикалам V, появляется, если облучение проводить при температуре стеклования полимера (383 К). В условиях прямого фотолиза ПММА предшественниками стабильных радикалов являются метоксикарбонильные радикалы, образующиеся при отщеплении сложноэфирных групп от основной цепи, и макрорадикалы $\sim\text{CH}_2\text{C}'(\text{CH}_3)\text{CH}_2\sim$ (VIII). При этом возникновение радикалов VI при комнатной температуре происходит, по-видимому, в результате взаимного сближения в стеклообразной полимерной матрице низкомолекулярных метоксикарбонильных радикалов, NO и макрорадикалов VIII. Если же фотолиз в атмосфере диоксида азота проводить при 383 К, когда существенно возрастает молекулярная подвижность, появляется возможность встречи в реакционной клетке двух макрорадикалов VIII и NO с образованием диалкилнитроксильных радикалов, аналогичных V [17]. Эти результаты позволяют отметить характерную особенность механизма генерирования радикалов при фотолизе ЦАН. Благодаря образованию в акте фотоинициирования атомарного кислорода, первичные радикалы могут находиться на достаточно близких расстояниях. Поэтому их превращение при взаимодействии с оксидом азота в диалкилнитроксильные радикалы по реакциям (6), (9) не требует высокой молекулярной подвижности, и

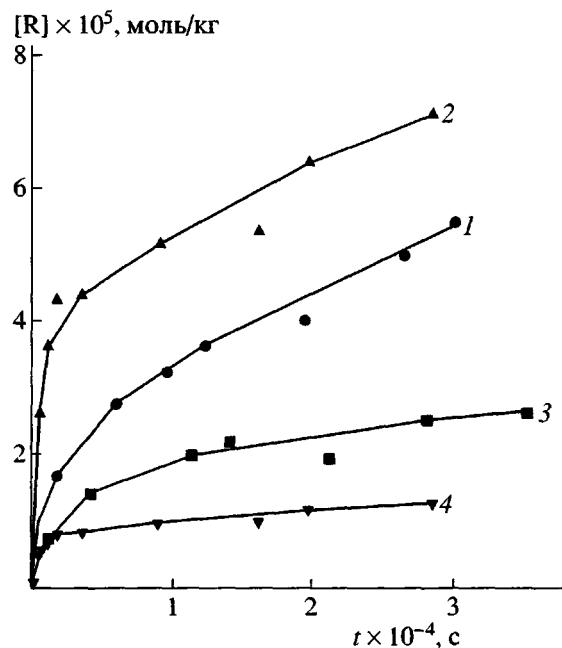
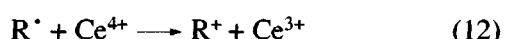


Рис. 4. Кинетика накопления нитроксильных радикалов при фотолизе ПВП с ЦАН в вакууме (1-3) и на воздухе (4). $[\text{ЦАН}]_0 = 0.018$ (1), 0.057 (2, 4) и 0.244 моль/кг (3); $T = 295$ К.

оно реализуется при температурах ниже температуры стеклования полимера.

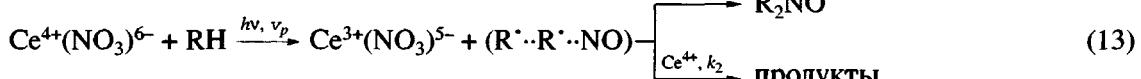
В процессе фотовосстановления ЦАН в органических средах возможна гибель образующихся в первичных реакциях радикалов в результате окисления ионами Ce^{4+} [18]



В связи с этим при фотогенерировании нитроксильных радикалов в полимерах можно было ожидать зависимости их выхода от содержания ЦАН в образцах. На рис. 4 представлены кинетические кривые накопления суммарной концентрации радикалов I и II в твердом ПВП с различным содержанием ЦАН в вакууме при комнатной температуре. Как видно, скорость образования радикалов сначала увеличивается с ростом концентрации добавки, а затем падает. На этом же рисунке для сравнения приведена кинетика накопления радикалов на воздухе. В данном случае резко замедляется скорость образования нитроксильных радикалов при одной и той же начальной концентрации ЦАН. Этот факт может служить подтверждением участия оксида азота в процессе генерирования стабильных радикалов;

его окисление кислородом воздуха приводит к резкому снижению скорости процесса.

Для подбора оптимальных концентраций ЦАН, обеспечивающих максимальный выход нитроксильных радикалов при фотолизе образцов светом в данной спектральной области, измеряли зависимость начальных скоростей накопления радикалов в ПВП в интервале $[Ce^{4+}]_0 = (4.5 \times 10^{-3}) - 0.24$ моль/кг. Полученная экспериментальная зависимость (точки) приведена на рис. 5. Упрощенная формально-кинетическая схема



Тогда с учетом стационарности по концентрации промежуточного комплекса ($R^{\cdot\cdot} R^{\cdot\cdot} NO$) можно получить выражение для начальной скорости генерирования R_2NO^{\cdot} в виде

$$w_0 = \frac{v_p}{1 + \frac{k_2}{k_1}[Ce^{4+}]_0} \quad (14)$$

(v_p – скорость первичной фотохимической реакции). Как показал предварительный анализ, экспериментальная зависимость w_0 от $[Ce^{4+}]_0$, описы-

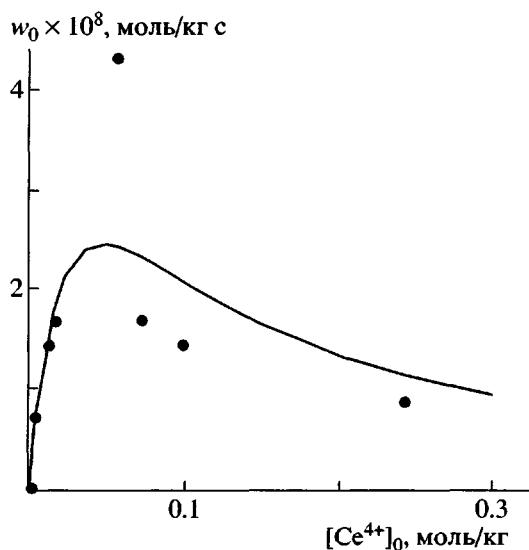


Рис. 5. Зависимость начальной скорости накопления нитроксильных радикалов в ПВП от исходной концентрации ЦАН.

ма процесса, качественно объясняющая экстремальный характер зависимости, представлена ниже. При этом сделано допущение, что макрорадикалы возникают в первичных реакциях отрыва атомов водорода от макромолекул активными атомами или радикалами на достаточно близких (псевдоклеточных) расстояниях, и диффузия оксида азота в реакционные клетки не является лимитирующей стадией. В таком случае образование нитроксильных радикалов можно формально рассматривать как процесс псевдопервого порядка



дается наилучшим образом соотношением (14), если v_p представить следующим образом:

$$v_p = a \{ 1 - \exp(-b[Ce^{4+}]_0) \}, \quad (15)$$

где a и b – эмпирические параметры, зависящие от интегрального квантового выхода первичной фотохимической реакции, интегральной интенсивности падающего на образец полихроматического света, оптической плотности для ЦАН во всей области поглощения. С помощью компьютерной программы MATHCAD по соотношениям (14), (15) строили расчетную зависимость, изображенную на рис. 5 в виде сплошной линии. Значения эмпирических параметров a и b , а также k_2/k_1 оценивали по методу наименьших квадратов. Найденные оптимальные значения составляют: $a = 10^{-7}$ моль/кг с; $b = 20$ кг/моль; $k_2/k_1 = 31$ кг/моль. Как видно из рис. 5, соотношение (14) передает в общих чертах характер экспериментальной зависимости начальных скоростей от исходных концентраций ЦАН. Наибольший выход радикалов в ПВП в условиях проведения экспериментов достигается при $[Ce^{4+}]_0 = 0.03-0.06$ моль/кг.

Таким образом, фотолиз ЦАН можно использовать в качестве достаточно простого метода генерирования в полимерной среде стабильных нитроксильных радикалов. Этот метод не требует применения различных достаточно сложных синтетических приемов, основанных на реакциях с участием функциональных групп мономерных звеньев [19]. Рассмотренный метод дает возможность получать спин-меченные макромолекулы

как в твердой фазе, так и в растворах для полимеров различных классов. Исследование структуры образующихся стабильных радикалов позволяет также получить дополнительную информацию о механизме взаимодействия агрессивных оксидов азота с полимерными материалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jellinek H.H.G. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1978. Ch. 9.
2. Парицкий Г.Б., Гапонова И.С., Давыдов Е.Я. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 1071.
3. Похолок Т.В., Парицкий Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1152.
4. Дегтярев Е.Н., Похолок Т.В., Парицкий Г.Б., Якимченко О.Е. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 461.
5. Гапонова И.С., Давыдов Е.Я., Макаров Г.Г., Парицкий Г.Б., Пустошный В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 551.
6. Гапонова И.С., Давыдов Е.Я., Парицкий Г.Б., Пустошный В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 31. № 1. С. 98.
7. Martin T.W., Burk J.M., Henshall A. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 6. P. 1097.
8. Martin T.W., Class R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 17. P. 5084.
9. Johnston H.S., Graham R. // Canad. J. Chem. 1974. V. 52. № 8. P. 1415.
10. Hayon E., Saito E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 12. P. 4314.
11. Adrian F.J. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 6. P. 1692.
12. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. С. 409.
13. Greatorex D., Kemp T.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1972. V. 68. № 1. P. 121.
14. Pariiskii G.B., Gaponova I.S., Davydov E.Ya., Pokholok T.V. // Aging of Polymers, Polymer Blends and Polymer Composites / Ed. by Zaikov G.E., Buchachenko A.L., Ivanov V.B. New York: Nova Sci. Publ., 2002. V. 2. P. 31.
15. Rokenbauer S., Györ M., Tudos F. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 32. P. 3763.
16. Поправко Т.С., Михеев Ю.А., Топтыгин Д.Я. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 4. С. 856.
17. Гапонова И. С., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 262.
18. Wang Y., Tanko J. M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans 2. 1998. № 12. P. 2705.
19. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. С.37.

Generation of Nitroxyl Radicals in Polymers via the Photolysis of Cerium Ammonium Nitrate

E. Ya. Davydov, I. S. Gaponova, and G. B. Pariiskii

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—With poly(vinylpyrrolidone) and poly(methyl methacrylate) used as an example, the capability of the cerium ammonium nitrate photoreduction process for the generation of stable nitroxyl radicals in polymers was examined. By means of the ESR technique, the formation of dialkylnitroxyl and acylalkylnitroxyl radicals during the room-temperature photolysis of the polymers at $\lambda > 280$ nm was detected. The mechanism of the radical reactions revealed was discussed, and the radical generation efficiency was evaluated depending on the initial cerium ammonium nitrate concentration in poly(vinylpyrrolidone).