

УДК 541(64+515):546.174

## ИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С ДИОКСИДОМ АЗОТА

© 2006 г. Е. Я. Давыдов, И. С. Гапонова, Г. Б. Парицкий, Т. В. Похолок

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

Поступила в редакцию 18.05.2005 г.  
Принята в печать 25.11.2005 г.

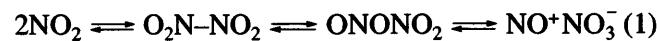
На примере поли-2-винилпиридина установлен ион-радикальный механизм генерирования стабильных азотсодержащих радикалов в полимерах под действием диоксида азота. Механизм основан на реакциях димеров диоксида азота в форме нитрозонийнитратных ионных пар. Ион-радикальный процесс инициируется переносом электрона от донорных групп макромолекул на катион нитрозония с образованием катион-макрорадикалов и оксида азота. Генерирование стабильных радикалов происходит в последующих реакциях этих частиц с образованием макромолекулярных нитрозосоединений, являющихся эффективными спиновыми ловушками.

Характерная особенность взаимодействия диоксида азота с различными полимерами и низкомолекулярными органическими соединениями – образование стабильных азотсодержащих радикалов [1–4]. Эти радикалы, генерированные в присутствии  $\text{NO}_2$ , можно рассматривать в качестве спиновых меток макромолекул и использовать для исследования структурно-физических характеристик и молекулярно-динамических свойств полимерных материалов [1, 5].

Особенности механизма реакций диоксида азота определяются его существованием в газовой фазе в нескольких формах. Мономерная форма диоксида азота является свободным радикалом средней реакционной способности, который эффективно присоединяется по двойным связям C=C каучуков [1], олефинов [6, 7], сопряженных диенов [2, 3], хинонов [4]. Этот процесс инициирует дальнейшие свободнорадикальные превращения с участием  $\text{NO}_2$ , в результате которых образуются различные продукты нитрования и стабильные азотсодержащие радикалы. Радикалы  $\text{NO}_2$  могут также отрывать атомы водорода от наименее прочных, например аллильных связей C–H [7].

Димеры диоксида азота принимают симметричную планарную форму  $\text{O}_2\text{NNO}_2$  или форму нитрозилнитрата  $\text{ONONO}_2$ ; нитрозилпероксинит-

рит  $\text{ONOONO}$  слишком нестабилен, чтобы принимать участие в реакциях [8]. Имеющиеся немногочисленные кинетические данные [4, 9, 10] свидетельствуют в пользу инициирования диамагнитными димерами диоксида азота радикальных процессов превращения низкомолекулярных соединений и твердых полимеров. Такое заключение следует из формальной квадратичной зависимости по концентрации  $\text{NO}_2$  скоростей образования азотсодержащих радикалов [4] и деструкции макромолекул [10]. При этом, находясь в динамическом равновесии друг с другом, димеры способны инициировать радикальные превращения по различным механизмам в зависимости от химической природы субстрата. Нитрозилнитрат  $\text{ONONO}_2$  проявляет окислительные свойства [11] благодаря появлению катионов нитрозония  $\text{NO}^+$  в равновесии



Для жидкофазных реакций нитрования ароматических соединений постулирован механизм, по которому катионы нитрозония в “клеточной” реакции способны акцептировать электрон с образованием оксида азота и катион-радикалов субстрата [12]:



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

Аналогичный процесс с переносом электрона от донорных групп макромолекул можно предположить и в твердых полимерах. В этом случае дальнейший распад катион-радикалов с выбросом протона приводит к образованию макрорадикалов, которые при рекомбинации с оксидом азота превращаются в соответствующие нитрозосоединения. Нитрозосоединения, как известно, являются эффективными спиновыми ловушками. Такой ион-радикальный механизм в принципе мог бы объяснить генерирование стабильных азотсодержащих радикалов разного типа в тех полимерах, которые не содержат слабых C—H или двойных углерод-углеродных связей (поликацетамид, поливинилпирролидон, ароматический полиамидиimid) [1], способных реагировать с радикалами NO<sub>2</sub>. Регистрация прямым методом ЭПР катион-радикалов в присутствии диоксида азота служит непосредственным экспериментальным доказательством инициирования по реакции (2). Однако ввиду высокой активности и способности к быстрому распаду [13] их трудно обнаружить таким способом.

Цель настоящего исследования – разработка метода обнаружения промежуточных катион-радикалов при экспонировании различных полимеров в атмосфере NO<sub>2</sub> и установление на этой основе ион-радикального механизма генерирования стабильных азотсодержащих радикалов. Рассмотрена возможность детектирования катион-радикалов в акте их распада с выбросом протонов на примерах взаимодействия диоксида азота с поливинилпиридином (ПВП) и поливинилпирролидоном. На основе результатов исследований методами ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также квантово-химического *ab initio* расчета для модельных реакций, предложен ион-радикальный механизм генерирования стабильных азотсодержащих радикалов в полимерах и рассмотрены условия его реализации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид азота получали термическим разложением нитрата свинца. В опытах использовали ПВП марки "Ferak" с  $M_n = 2.5 \times 10^4$  и поливинилпирролидон с  $M_n = 3.0 \times 10^4$ , полученный радикальной полимеризацией N-винилпирролидона

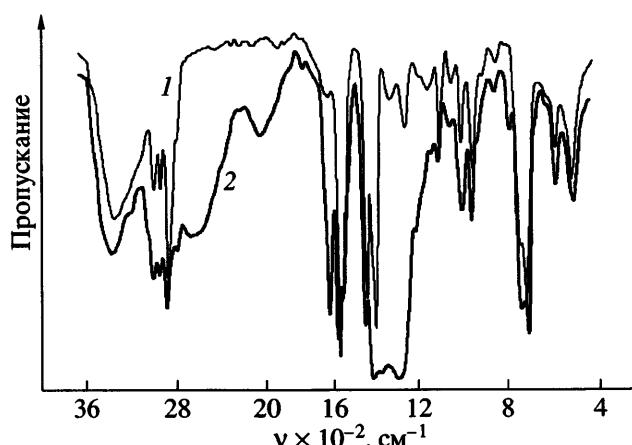
под действием перекиси водорода. Пленки ПВП толщиной ~ 10 мкм готовили из 5%-ных растворов в хлороформе. Пленку помещали в стеклянную ампулу, снабженную вакуумным краном. Ампулу присоединяли к стеклянной колбе объемом 0.5 л. После откачивания до остаточного давления ~ 1.33 Па кран перекрывали и колбу заполняли NO<sub>2</sub>. Одновременно заполняли кварцевую кювету для измерения концентрации NO<sub>2</sub> в газовой фазе по оптической плотности в области 400 нм ( $\epsilon_{400} = 175$  л/моль см [14]) УФ-спектра, записанного на спектрофотометре "Specord UV-VIS". После экспонирования пленки в NO<sub>2</sub> записывали ИК-спектры на спектрометре "Specord IR-75". По изменению во времени интенсивности полосы в области 2500 см<sup>-1</sup> строили кинетические кривые накопления продукта взаимодействия ПВП с диоксидом азота при различных начальных концентрациях последнего. В экспериментах ЭПР для увеличения поверхности взаимодействия с NO<sub>2</sub> и выхода стабильных радикалов использовали образцы, представляющие собой смесь 1:1 по весу ПВП и аэросила с удельной поверхностью ~300 м<sup>2</sup>/г. Эти образцы готовили из 5%-ных растворов ПВП в хлороформе, содержащих предварительно прогретый при 300°C аэросил, испарением растворителя при комнатной температуре при интенсивном перемешивании. Навески образцов 0.1 г помещали в кварцевые ампулы для ЭПР измерений и проводили ту же, что и для пленок, процедуру заполнения в ампулы NO<sub>2</sub>. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре ЭПР-1306 с модуляцией 100 кГц. Методом ИК-спектроскопии исследовали также продукты взаимодействия NO<sub>2</sub> с бензоином и N-метилпирролидоном в смесях с пиридином. Все использованные низкомолекулярные реагенты имели торговую марку "Merck".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пиридин, как известно, способен акцептировать протоны, переходя в катионы пиридиния. Следовательно, протоны в случае их образования в ПВП при распаде катион-радикалов могут быть достаточно просто зарегистрированы по характерным ИК-спектрам катионов пиридиния. Следует отметить, что нитрование пиридина возмож-

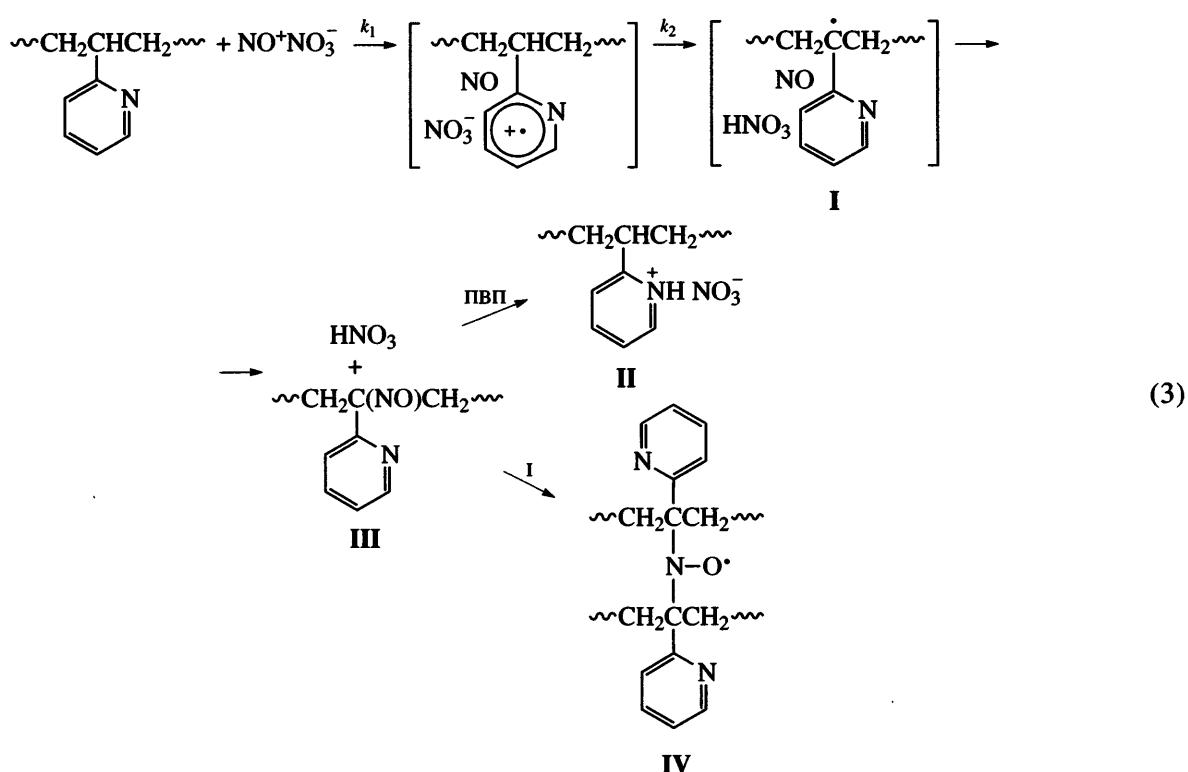
но лишь в довольно жестких условиях. Например, N-нитропиридиннитрат получали только при обработке пиридина смесью  $\text{NO}_2$  и озона в инертном растворителе [15]. Однако диоксид азота эффективно взаимодействует с ПВП. При этом наблюдали значительные изменения в ИК-спектрах и регистрировали стабильные азотсодержащие радикалы по спектрам ЭПР.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходных пленок ПВП и их же после действия  $\text{NO}_2$  ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л). После 90 мин экспонирования при 298 К в спектре наблюдали две интенсивные полосы в областях 2400–2600 и 2200  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{NH}^+$  катионов пиридиния [16]. В исходном спектре ПВП присутствуют полосы валентных колебаний связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{N}$  в пиридиновых кольцах 1600–1430  $\text{cm}^{-1}$  [17]. В ходе экспонирования в  $\text{NO}_2$  одновременно с полосами 2400–2600 и 2200  $\text{cm}^{-1}$  появляется полоса 1650  $\text{cm}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{C}=\text{N}^+$  [16]. Кроме того, наблюдается интенсивное поглощение в области 1300–1400  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующее нитрат анионам  $\text{NO}_3^-$  [16]. Таким образом, алкильные заместители, составляющие основную цепь макромолекул, определяют более вы-



**Рис. 1.** ИК-спектры исходной пленки ПВП (1) и ее же после 90 мин экспонирования в  $\text{NO}_2$  (2).

сокую реакционную способность ПВП по сравнению с пиридином. Наличие таких заместителей, по-видимому, существенно понижает потенциал ионизации пиридиновых колец и тем самым увеличивает эффективность образования по реакции (2) промежуточных катион-радикалов, являющихся предшественниками молекулярных и радикальных продуктов превращения ПВП. Схему этого процесса можно представить в следующем виде:



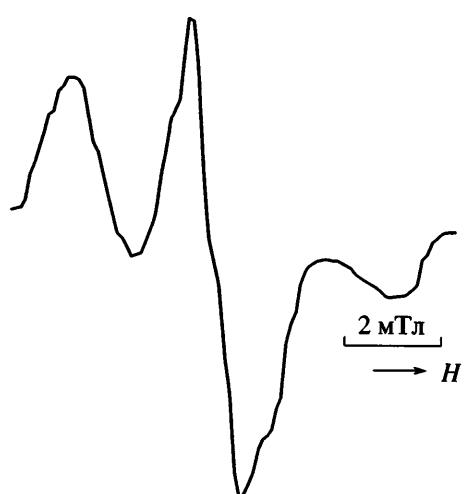


Рис. 2. ЭПР-спектр ПВП с аэросилом после экспонирования в  $\text{NO}_2$ .

Образование нитрозосоединений III подтверждено спектром ЭПР, регистрируемым в процессе действия  $\text{NO}_2$  на ПВП (рис. 2). Он представляет собой анизотропный триплет с типичными параметрами для аминоксильных радикалов с заторможенным вращением в твердой полимерной матрице:  $A_{\text{II}}^N = 3.11 \text{ мТл}$  и  $g_{\text{II}} = 2.0028$  [1]. Появление радикалов IV непосредственно связано с акцептированием нитрозосоединениями III части алкильных макрорадикалов I, вышедших из реакционной “клетки”. Фактически генерирование аминоксильных радикалов представляет собой процесс сшивания макромолекул [18]. После действия  $\text{NO}_2$  наблюдали частичную потерю растворимости пленок ПВП в хлороформе.

Определяющая роль нитрозилнитрата в процессе образования соединения II по ион-радикальному механизму подтверждается кинетическими измерениями, проведенными при различных концентрациях  $\text{NO}_2$  в газовой фазе. Кинетика накопления этого соединения, измеренная по изменению оптической плотности ИК-полосы катионов пиридина при  $2500 \text{ см}^{-1}$ , показана на рис. 3а. Зависимость начальных скоростей от соответствующих величин квадрата начальных концентраций диоксида азота представлена на рис. 3б. Из зависимости следует, что экспериментальные значения скорости линейны по отношению к  $[\text{NO}_2]^2$  при сравнительно малых концентрациях

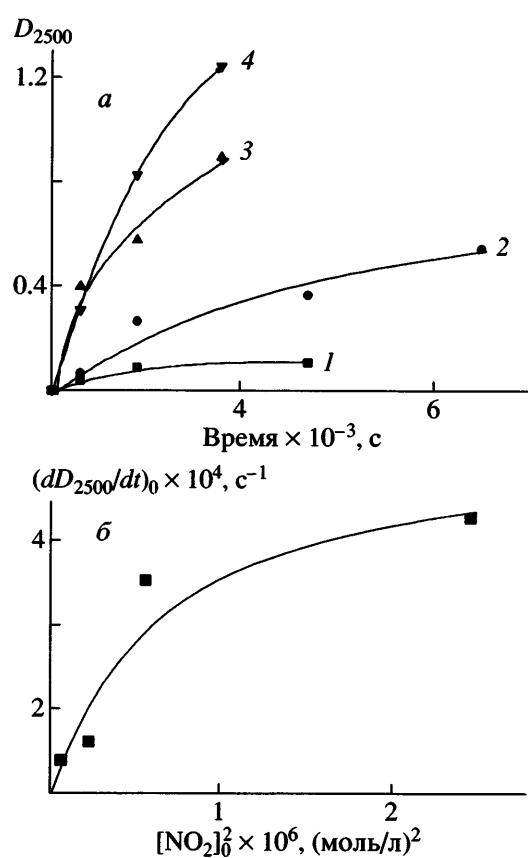
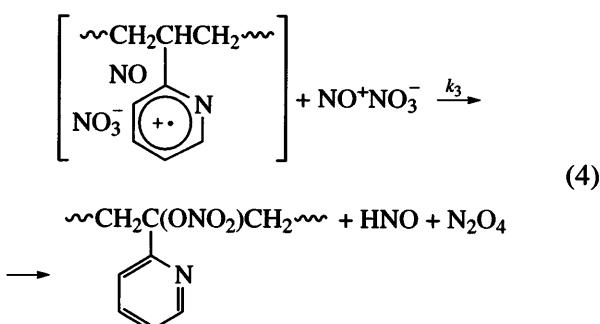


Рис. 3. Кинетика накопления соединения II при  $[\text{NO}_2]_0 = 2.3 \times 10^{-4}$  (1),  $4.8 \times 10^{-4}$  (2),  $7.3 \times 10^{-4}$  (3),  $1.6 \times 10^{-3}$  моль/л (4) (а) и зависимость начальной скорости накопления, построенная по соотношению (5) (б).

диоксида азота ( $< 7 \times 10^{-4}$  моль/л). С ростом концентрации  $\text{NO}_2$  наблюдается резкое отклонение от линейности, по всей видимости, в связи с увеличением вероятности гибели промежуточных катион-радикалов в побочных реакциях. Например, можно допустить окисление этих частиц катионами нитрозония по реакции:



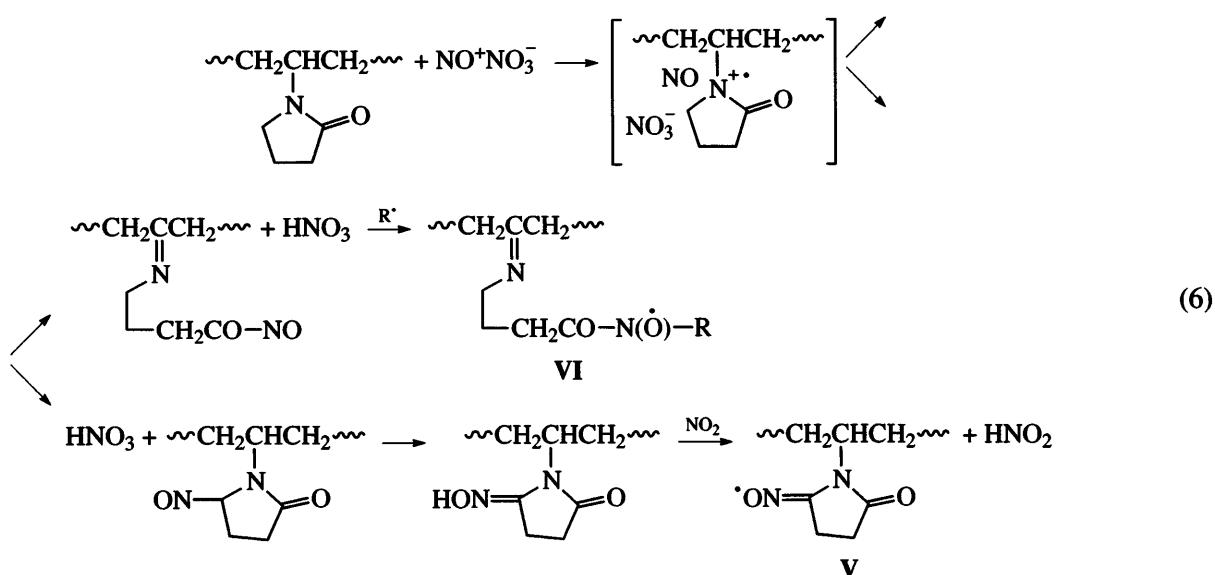
На рис. 3б экспериментальные значения обозначены точками, а сплошная кривая – это расчетная зависимость начальных скоростей накопления соединения II по схеме (3) с учетом реакции (4) и стационарности по концентрациям  $\text{HNO}_3$  и катион-радикалов:

$$\left( \frac{dD_{2500}}{dt} \right)_0 = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}_2]_0^2}{k_2 + k_3 [\text{NO}_2]_0^2}, \quad (5)$$

где  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  – эмпирические константы. Оптимальные значения этих констант в относительных единицах подбирали с помощью метода наименьших квадратов для наилучшего описания экспериментальной зависимости. При малых концентрациях диоксида азота ( $[\text{NO}_2]_0 \ll \sqrt{k_3/k_2}$ ) уравнение (5) можно аппроксимировать линей-

ной зависимостью, как это и следует из начального участка кривой рис. 3б. Таким образом, полученные кинетические данные показывают, что инициирование радикальных превращений ПВП осуществляется димерами диоксида азота.

Пиридин, не реагируя непосредственно с  $\text{NO}_2$  [15], выступает в роли ловушки протонов, образующихся в ион-радикальных реакциях, инициированных ионными парами  $\text{NO}^+\text{NO}_3^-$ . ПВП может быть использован для той же цели. В качестве другого полимера, эффективно реагирующего с  $\text{NO}_2$  с образованием стабильных азотсодержащих радикалов, рассмотрим поливинилпирролидон [1, 11]. Схема превращений поливинилпирролидона, основанная на представлениях об окислительном действии  $\text{NO}^+\text{NO}_3^-$ , имеет следующий вид:



Здесь  $R^\cdot$  – макрорадикал, образующийся при де-протонировании катион-радикала. Появление иминоксильных радикалов V и ацилалкилами-ноксильных радикалов VI в данном процессе за-регистрировано методом ЭПР [1, 11]. Для под-тверждения ион-радикального механизма (6) 0.1 г порошкообразного поливинилпирролидона после экспонирования в атмосфере  $\text{NO}_2$  ( $\sim 10^{-3}$  моль/л) в

течение 20 ч растворяли в хлороформе вместе с таким же количеством ПВП. Затем готовили из совместного раствора пленку толщиной  $\sim 10$  мкм. В ИК-спектре полученной пленки наблюдали две характерные полосы при 2500 и 2200  $\text{cm}^{-1}$  катионов пиридиния (рис. 4, спектр 2). Очевидно, про-тоны (азотная кислота), генерированные в ион-радикальном процессе (6), акцептируются пири-диновыми кольцами ПВП при смешивании двух

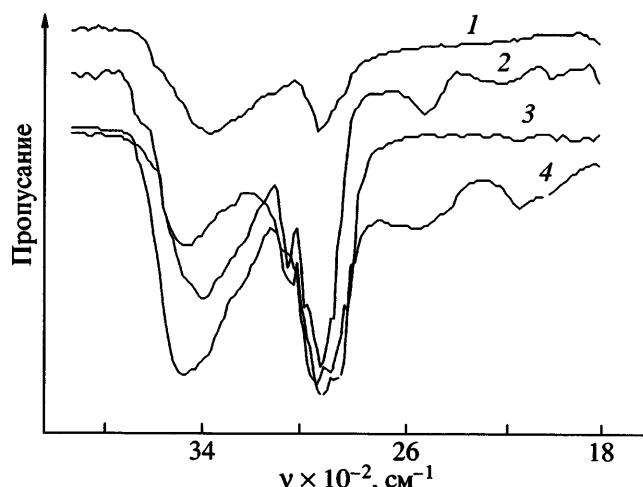
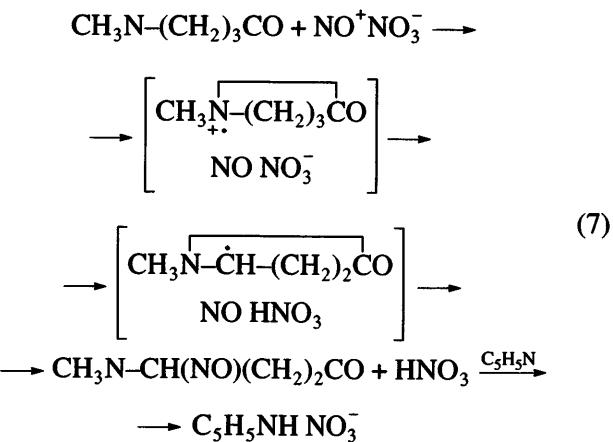


Рис. 4. ИК-спектры поливинилпирролидона, экспонированного в  $\text{NO}_2$  (1), и после добавления ПВП (2), а также смеси N-метилпирролидон : пиридин = 1 : 1 (3) и этой же смеси после экспонирования в  $\text{NO}_2$  (4).

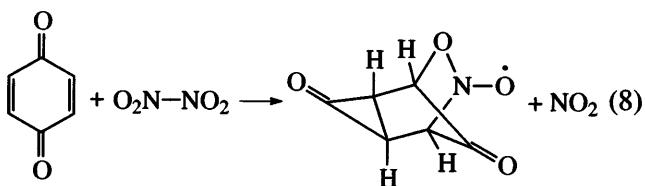
полимеров. Для сравнения на рис. 4 приведен ИК-спектр пленки поливинилпирролидона на флюоритовой пластине после действия  $\text{NO}_2$ .

При рассмотрении полученных результатов следует учитывать возможность влияния фазового состояния среды на механизм реакций с участием диоксида азота. Фазовое состояние может, например, влиять на равновесное соотношение его форм (схема (1)) в реакционной зоне. Такой эффект возможен вследствие изменения макроскопических свойств, например, диэлектрической проницаемости, определяющей полярность среды. В литературе есть примеры существенного влияния полярных свойств растворителя на выход различных продуктов взаимодействия  $\text{NO}_2$  с олефинами в жидкой фазе [8]. В этой связи в настоящей работе методом ИК-спектроскопии проведено исследование продуктов реакций  $\text{NO}_2$  в жидкой смеси 1:1 пиридина и N-метилпирролидона (низкомолекулярного аналога поливинилпирролидона). Как видно из рис. 4 (спектры 3 и 4), после обработки указанной смеси диоксидом азота ( $\sim 10^{-3}$  моль/л) в ИК-спектре появляются те же характерные полосы катионов пиридиния (спектр 4). Схема реакций в данной системе включает следующие последовательные стадии:



Таким образом, и в жидкой и в твердой фазах в однотипных по химической структуре соединениях зарегистрировано появление катион-радикалов в процессе переноса электрона на катионы нитрозония.

Планарные димеры диоксида азота  $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$  также способны инициировать свободнорадикальные реакции. Эта форма, по-видимому, активна в соединениях, содержащих сопряженные двойные связи. Так, различные молекулярные продукты и азотсодержащие радикалы образуются в бензохиноне под действием тетроксида азота [4]. Данный вывод сделан на основании кинетической зависимости для накопления оксиминооксильных радикалов:



Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что генерирование протонов в указанной системе по механизму ион-радикальных реакций не происходит; катионы пиридиния в ИК-спектрах не обнаруживаются после добавления пиридина к бензохинону, предварительно экспонированному в атмосфере  $\text{NO}_2$ .

В этой связи можно полагать, что ионные пары  $\text{NO}^+\text{NO}_3^-$  проявляют заметную активность в соединениях, потенциал ионизации которых допускает перенос электрона от донорных групп молекул на  $\text{NO}^+$ . Такую закономерность можно

Расчетные энергии для модельных реакций нитрозирования 2-изопропилпиридинина и пиридина в присутствии  $\text{NO}_2^-$ 

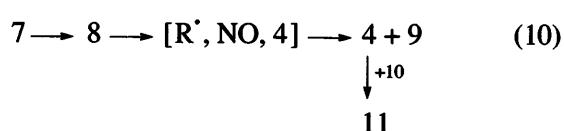
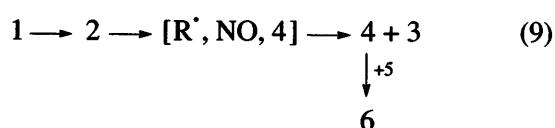
Реагент, №	Структура	$E$ , а.е.	Реакция	$\Delta E$ , а.е.
1	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}^+ \text{NO}_3^- \end{array} \right]$	-771.85593	—	—
2	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4\overset{\cdot}{\text{N}}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO} \text{NO}_3^- \end{array} \right]$	-771.75121	$1 \longrightarrow 2$	0.10472
3	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}(\text{NO})(\text{CH}_3)_2$	-492.44614	—	—
4	$\text{HNO}_3$	-279.43789	$2 \longrightarrow 4 + 3$ $1 \longrightarrow 4 + 3$	-0.13282 -0.0281
5	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-363.82303	—	—
6	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NO}_3^- \end{array} \right]$	-643.2658	$4 + 5 \longrightarrow 6$	-0.00488
7	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \\ \text{NO}^+ \text{NO}_3^- \end{array} \right]$	-654.73694	—	—
8	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\overset{\cdot}{\text{N}}^+ \\ \text{NO} \text{NO}_3^- \end{array} \right]$	-654.5591	$7 \longrightarrow 8$	0.17784
9	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{NO})$	-375.33827	$8 \longrightarrow 4 + 9$ $7 \longrightarrow 4 + 9$	-0.21706 -0.03922
10	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-246.70404	—	—
11	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH} + \text{NO}_3^-$	-526.1512	$4 + 10 \longrightarrow 11$	-0.00927

проследить на примерах термического и фотохимического нитрования ароматических углеводородов в присутствии диоксида азота. По данным УФ-спектроскопии, нитрозилнитрат способен образовывать комплексы с переносом заряда с метилбензолами [19, 20]. В комплексах типа  $[\text{ArH}, \text{NO}^+] \text{NO}_3^-$  или  $[\text{ArH}, \text{NO}^+] \text{BF}_4^-$  наблюдали батохромный сдвиг соответствующих полос поглощения с ростом числа метильных заместителей в бензольном кольце. При этом сдвиг полос коррелирует с понижением потенциала ионизации от 8.44 эВ в *n*-ксилоле до 7.85 эВ в гексаметиленоле. По той же причине, по-видимому, диоксид азота эффективно взаимодействует с ПВП, в то вре-

мя как пиридин инертен по отношению к  $\text{NO}_2^-$ . С указанной точки зрения инициирование посредством  $\text{NO}^+ \text{NO}_3^-$  ионных пар в бензоиноне, вероятно, менее выгодно энергетически, чем реакция (8), связанная с диссоциацией  $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$  на радикалы  $\text{NO}_2$ .

Для обоснования причин, способствующих ион-радикальному механизму превращений полимеров под действием диоксида азота, в настоящей работе проведен сравнительный *ab initio* расчет энергий для модельных реакций, представляющих отдельные стадии схемы (3). В качестве моделей выбраны 2-изопропилпиридин и пиридин. Расчеты выполнены по программе GAMESS

(Gordon Research Group of Iowa State University) в приближении спин-ограниченного метода Хартри–Фока для закрытых и открытых оболочек с использованием базисного набора 6-31G\* [21]. Молекулярные модели конструировали с помощью программы Chem 3D 6.0 Ultra (Cambridge Soft Corporation), которая включает GAMESS в качестве приложения. Все расчеты проводили при полной оптимизации геометрии молекулярных структур реагентов, приведенных в таблице. Модельные процессы с участием 2-изопропилпиридина и пиридина по аналогии со схемой (3) представлены в следующем виде:



В схемах (9) и (10)  $\text{R}^{\cdot}$  – радикалы, образующиеся при депротонировании соответствующих катион-радикалов 2-изопропилпиридина и пиридина. Как следует из приведенных в таблице значений энергий (атомные единицы), процесс нитрозирования пиридинов в целом должен быть экзотермическим ( $1 \longrightarrow 4 + 3$  и  $7 \longrightarrow 4 + 9$ ). Однако в этом последовательном процессе имеются эндотермические стадии ( $1 \longrightarrow 2$  и  $7 \longrightarrow 8$ ), связанные с переносом электрона и образованием катион-радикалов, которые представляют собой активированные состояния реакционных систем с максимальными энергиями. Расчет показывает, что достижение такого состояния в пиридине требует затраты энергии в ~1.7 раз больше, чем в 2-изопропилпиридине. В последующей стадии депротонирования и образования нитрозосоединений должна выделяться большая энергия, однако столь существенные различия в энергетических затратах на начальной стадии переноса электрона делают процесс нитрозирования пиридина малоэффективным по сравнению с 2-изопропилпиридином.

Таким образом, димеры диоксида азота в форме нитрозилнитрата могут инициировать нитро-

зирование полимеров и образование стабильных азотсодержащих радикалов посредством окислительноного генерирования промежуточных катион-радикалов. Рассмотренные реакции в ПВП являются иллюстрацией ион-радикального механизма превращений полимеров в присутствии  $\text{NO}_2$ . Функциональные группы макромолекул, понижающие энергию ионизации, способствуют реализации рассмотренного механизма.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парийский Г.Б., Гапонова И.С., Давыдов Е.Я. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 1071.
2. Gabr I., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. № 10. P. 1767.
3. Park J.S.B., Walton J. C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans II. 1997. № 12. P. 2579.
4. Davydov E.Ya., Gaponova I.S., Pariiskii G.B. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 2002. № 7. P. 1357.
5. Дегтярев Е.Н., Похолок Т.В., Парийский Г.Б., Якимченко О.Е. // Журн. физич. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 461.
6. Pryor W.A., Lightsey J.W., Church D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 24. P. 6685.
7. Giomalva D.H., Kenion G.B., Church D.F., Pryor W.A. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 23. P. 7059.
8. Golding P., Powell J.L., Ridd J.H. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1996. № 5. P. 813.
9. Jellinek H.H.G., Chaudhuri A. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 1773.
10. Pariiskii G.B., Gaponova I.S., Davydov E.Ya., Pocholok 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. P. 31.
11. White E.H. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 22. P. 6008.
12. Ridd J.H. // Acta Chem. Scand. 1998. V. 52. № 1. P. 11.
13. Greatorex D., Kemp T.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1972. V. 68. № 1. P. 121.
14. Hall T.G., Blacet F.J. // J. Phys. Chem. 1952. V. 20. № 11. P. 1745.
15. Suzuki H., Iwaya M., Mori T. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 32. P. 5647.
16. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.

17. Сильверстайн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977.
18. Davydov E.Ya., Afanas'eva E.N., Gaponova I.S., Pariiskii G.B. // Org. Biomol. Chem. 2004. V. 2. № 9. P. 1359.
19. Bosch E., Kochi J.K. // J. Org. Chem. 1994. V. 59. № 12. P. 3314.
20. Bockman T.M., Karpinski Z.J., Sankararaman S., Kochi J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 6. P. 1970.
21. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.

## **Ion–Radical Mechanism of Polymer–Nitrogen Dioxide Interaction**

**E. Ya. Davydov, I. S. Gaponova, G. B. Pariiskii, and T. V. Pokholok**

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

**Abstract**—With the reference to poly(2-vinylpyridine), the ion–radical mechanism is established for the generation of stable nitrogen-containing radicals in polymers under the effect of nitrogen dioxide. The mechanism includes the reactions of nitrogen dioxide dimers occurring in the form of nitrosonium–nitrate ion pairs. The ion–radical process is induced by electron transfer from donor groups of macromolecules to nitrosonium cations resulting in the formation of cation–macroradicals and nitrogen oxide. Stable radicals are generated in the course of subsequent reactions of these particles leading to the formation of macromolecular nitroso compounds, which are efficient spin traps.