



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2015.3.8>

УДК 678.01+547

ББК 35.71

## СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ И ВАЛЕНТНО-НАСЫЩЕННЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ДИОКСИДА АЗОТА С ФЕНИЛОНОМ

**Татьяна Васильевна Похолок**

Кандидат химических наук,  
научный сотрудник, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
[chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru)  
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

**Ирина Стефановна Гапонова**

Научный сотрудник, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
[chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru)  
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

**Георгий Борисович Парийский**

Научный сотрудник, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
[chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru)  
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

**Геннадий Ефремович Заиков**

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий отделом биологической и химической физики полимеров,  
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
[chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru)  
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

**Юрий Арсенович Михеев**

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий лабораторией кинетики инициированных превращений полимеров и модельных систем,  
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
[chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru)  
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

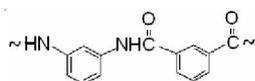
**Александр Никитович Щеголихин**

Научный сотрудник, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН  
[chembio@sky.chph.ras.ru](mailto:chembio@sky.chph.ras.ru)  
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

**Аннотация.** Установлено, что термостойкий полимер поли-*m*-фениленизофталамид (фенилон) взаимодействует с окислами азота ( $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ) с образованием не только свободных радикалов, стабилизирующихся в виде иминоксидов, но и валентно-насыщенных соединений. На основании изученного методом ЭПР механизма превращения полимерных свободных радикалов предложена схема образования термически нестойких нитрозо- и нитросоединений фенилона. Методом термогравиметрии показано, что накопление этих соединений лишает фенилон его главного свойства – термостойкости.

**Ключевые слова:** фенилон, диоксид азота, продукты нитрования, снижение термостойкости, свободные радикалы.

Полимер фенилон (один из представителей ароматических полиамидов) получают путем поликонденсации *m*-фенилендиамин и изофталевой кислоты. Его полимерные цепи состоят из большого числа звеньев, строение которых характеризуется формулой:

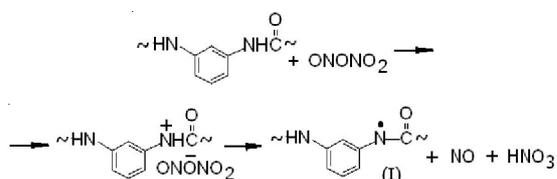


Фенилон входит в число термостойких, трудно окисляемых в атмосфере воздуха полимеров. Это свойство при наличии хороших механических характеристик обеспечивает ему высокую перспективность для практического применения.

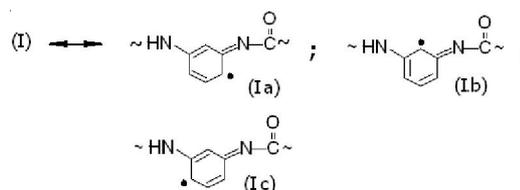
Между тем в работах [4; 5] с помощью метода ЭПР установлено наличие реакции фенилона с агрессивным диоксидом азота. Легко протекая при комнатной температуре, эта реакция приводит к образованию стабильных иминоксильных радикалов. Инициатором является нитрозил-нитратная форма димера ( $\text{NO}^+\text{ONO}_2^-$ ), находящаяся в химическом равновесии с неполярной формой димеров:  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

#### Строение стабильных радикалов [4; 5]

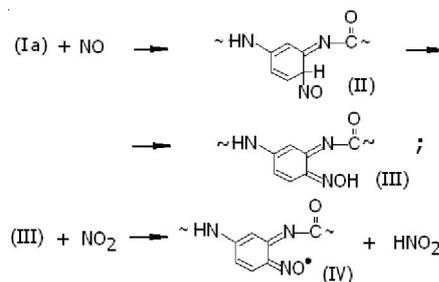
Первичным актом реакции является перенос электрона с NH-группы на катион  $\text{NO}^+$  с образованием оксида азота NO и полимерного катиона  $\text{NH}^+$ . Катион отдает свой протон кислотному остатку  $\text{NO}_3^-$ , в результате чего образуется азотная кислота и свободный радикал (фениламидил I):



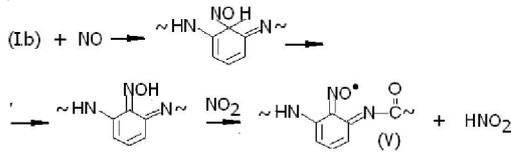
Для фениламидила характерно сопряжение  $p_z$ -орбитали азота, несущей неспаренный электрон, с  $p_z$ -орбиталями фенильного кольца. Это обеспечивает обратимую электронную таутомеризацию (I)  $\leftrightarrow$  (Ia)  $\leftrightarrow$  (Ib)  $\leftrightarrow$  (Ic) и появление свободных валентностей в орто-хиноидных структурах (Ia), (Ib) и в пара-хиноидной структуре (Ic):



По этой причине оксид азота NO, образующийся одновременно с радикалами (I) – (Ic) (и тоже являющийся свободным радикалом) получает возможность вступать в акты «внутриклеточной» рекомбинации с каждым из указанных полимерных радикалов. Например, соответствующая радикалам (Ia) последовательность химических актов включает в себя промежуточное образование соединений (II), которые быстро изомеризуются в оксимы (III) со строением типа орто-бензохинона. Оксимы окисляются диоксидом азота с образованием полимерных иминоксильных радикалов (IV). Совокупность перечисленных актов соответствует химической схеме:

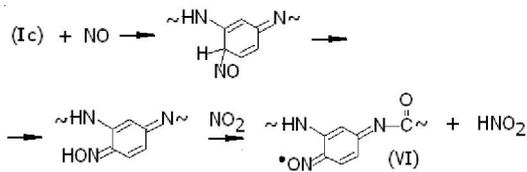


Радикалы (Ib) претерпевают сходные реакции рекомбинации с NO, последующего образования и окисления оксимов:



Эти иминоксилы тоже имеют строение типа *орто*-бензохинона.

Из радикалов (Ic) в результате сходных превращений образуются иминоксилы со строением типа *пара*-бензохинона:

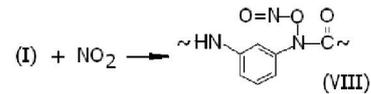
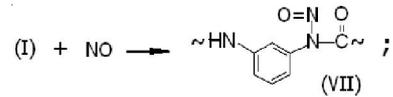


Согласно работам [4; 5], в процессе нитрования сначала наблюдается анизотропный триплетный сигнал радикалов (VI) с ЭПР-параметрами  $A_{\text{II}}^{\text{N}} = (4.8 \pm 0.1)$  мТл,  $g_{\text{II}} = (2.0021 \pm 0.0003)$  и  $A_{\perp}^{\text{N}} = (3.2 \pm 0.1)$  мТ,  $g_{\perp} = (2.0047 \pm 0.0003)$ . Этот сигнал постепенно исчезает вследствие образования непарамагнитного комплекса (VI  $\cdots$  NO<sub>2</sub>). Одновременно с этим растет анизотропный триплетный сигнал радикалов (IV), который становится преобладающим после 95 ч экспозиции. Ему соответствуют ЭПР-параметры:  $A_{\text{II}}^{\text{N}} = (4.1 \pm 0.1)$  мТл,  $g_{\text{II}} = (2.0024 \pm 0.0003)$  и  $A_{\perp}^{\text{N}} = (2.6 \pm 0.1)$  мТ,  $g_{\perp} = (2.0050 \pm 0.0003)$ .

Непарамагнитный комплекс (VI  $\cdots$  NO<sub>2</sub>) неустойчив и при вакуумировании образца до остаточного давления 10<sup>-3</sup> мм Hg распадается с восстановлением сигнала радикалов (VI), который налагался на более интенсивный сигнал радикалов (IV).

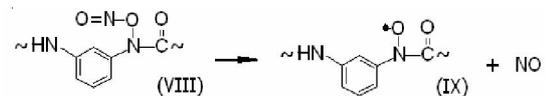
После удаления газообразного диоксида азота из реакционной ампулы путем вакуумирования накопившиеся иминоксильные радикалы, среди которых преобладают (IV), сохраняют стабильность практически неограниченное время. То, что их спектры ЭПР представляют собой анизотропные триплеты, обусловлено затруднением в твердой фазе вращательных движений фрагментов полимерных цепей со свободными спинами [4; 5].

Рекомбинация макрорадикалов фениламинидильного типа (I) с оксидом и диоксидом азота приводит к образованию валентно-насыщенных N-нитрозосоединений (VII) и N-нитритов (VIII):



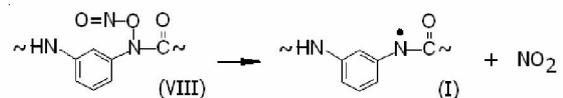
Накопление этих соединений в нитрованном фенилоне обнаруживается, во-первых, по изменению ИК-спектров (исчезает полоса при 3 340 см<sup>-1</sup>, принадлежащая валентным колебаниям NH-связей, и вырастают интенсивные полосы при 1 680 и 1 610 см<sup>-1</sup>, принадлежащие нитритным группам в транс- и цис-структурах (VIII) соответственно [4; 5]). Во-вторых, их наличие обнаруживается по образованию стабильных радикалов иминоксильного (IV) и арилламинаноксильного (IX) типов при нагревании (T = 100 °C) предварительно нитрованных образцов фенилона в вакууме.

В соответствии с ИК-спектрами [4; 5], интенсивность полос нитритного соединения (VIII) достаточно высока. Термический распад (100 °C) соединений (VII) и (VIII), как уже сказано, приводит к появлению интенсивного ЭПР-сигнала иминоксильных (IV) и значительно менее интенсивного сигнала полимерных арилламинаноксильных (IX):



ЭПР-параметры радикалов (IX):  $A_{\text{II}}^{\text{N}} = 1.94$  мТл,  $g_{\text{II}} = 2.003 \pm 0.0003$  [4].

Наличие слабых сигналов радикала (IX) свидетельствует о более высокой скорости распада соединения (VIII) по направлению к (I):



и низкой скорости распада по направлению к (IX).

Вслед за этими реакциями образующийся фениламинидил (I) вступает в рассмотрен-

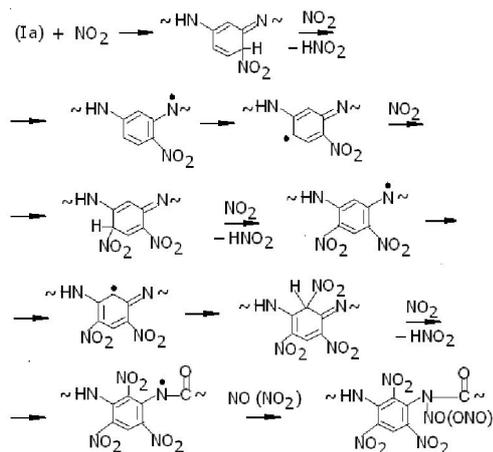
ные выше реакции (через промежуточные электронные таутомеры (Ia), (Ib), (Ic)) с оксидами азота NO и NO<sub>2</sub>, в результате которых в фенилоне происходит накопление стабильных радикалов, причем преимущественно иминоксиллов (IV).

### Экспериментальная часть

Использовали диоксид азота, полученный путем термического разложения нитрата свинца, и порошок коммерческого *m*-фенилендиизофталамида (фенилона), синтезированного путем поликонденсации *m*-фенилендиамин и изофталевой кислоты. Образцы (0.07 г) помещали в кварцевую ампулу с запорным краном для измерения спектров ЭПР. Ампулу присоединяли к колбе (объемом 0.5 л), встроенную в вакуумную установку, вакуумировали до  $\approx 10^{-3}$  мм Hg и заполняли диоксидом азота до концентрации  $\approx 10^{-3}$  моль/л. Концентрацию NO<sub>2</sub> в газовой фазе определяли по оптической плотности при  $\lambda = 410$  нм [4; 5], используя спектрометр «Spectrum UV-VIS». Методика ЭПР-измерений описана в исследованиях [4; 5]. Термогравиметрический анализ образцов исходного и нитрованного фенилона осуществляли на приборе «Perkin Elmer TGA-7» в атмосфере аргона в диапазоне температур 25–800 °C при скорости нагрева 20 К/мин.

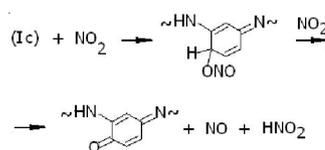
### Строение и свойства валентно-насыщенных продуктов нитрования

Авторы работ [4; 5] не касались вопроса о природе каких-либо иных валентно-насыщенных продуктов нитрования фенилона, кроме соединений (VII) и (VIII). Между тем специфика реакций, установленных методом ЭПР и ведущих к радикалам (I) – (VI), позволяет схематически представить широкий набор продуктов нитрования, устойчивых при  $T_{\text{комн}}$ . Так, взаимодействие макрорадикала (Ia) с NO<sub>2</sub> должно сопровождаться реакциями образования ряда нитросоединений, которые в предельном случае соответствуют N-нитрозо- и N-нитритопроизводным тринитробензола:

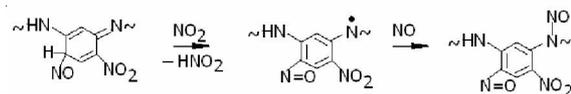


Аналогичные продукты образуются и в реакциях NO<sub>2</sub> с макрорадикалами (Ib), (Ic).

Присоединение NO<sub>2</sub> к фенильным кольцам может идти и через атом кислорода, приводя к производным *para*- и *ortho*-хинониминнов, например:



Кроме того, с образованием оксимов конкурирует реакция окисления их предшественников, в результате чего в *para*- и *ortho*-положениях фенильных колец появляются нитрогруппы, например:



Накопление перечисленных продуктов нитрования весьма четко проявляется в изменении окраски фенилона. Изменение окраски наблюдали с использованием навесок порошкообразного фенилона массой  $\approx 0.07$  г ( $\approx 3 \cdot 10^{-4}$  моля). Соответствующие образцы помещали в кварцевые ампулы для ЭПР-спектроскопии, которые заполняли газообразным диоксидом азота при объемной концентрации  $\approx 10^{-3}$  моль/л.

Визуально уже в течение первого часа нитрования при  $T_{\text{комн}}$  исходный порошок изменял окраску от белого шоколада до темно-коричневого шоколада. Это вполне соответствует суммарному спектру смеси образующихся продуктов реакции. Действительно, схематически рассмотренные продукты нитрования фенилона включают в себя фраг-

менты замещенных производных нитро-, динитро-, тринитро-, нитрозо-бензолов, которые можно рассматривать как элементы полимерного раствора. Каждый из этих элементов имеет окраску. Так, сам по себе нитробензол окрашивает органические растворители в зеленый цвет, а нитрозогруппа придает органическому веществу сине-зеленую окраску [1; 2]. N-нитрозодифениламин  $(\text{Ph})_2\text{N}-\text{NO}$  существует в виде желто-зеленых кристаллов, а растворяясь в бензоле или спирте, окрашивает раствор в коричневый цвет [1].

Производные динитро- и тринитробензолов обладают сильными электроакцепторными свойствами. Это обеспечивает им способность образовывать молекулярные аддукты с молекулами – донорами электрона (комплексы с переносом заряда, КПЗ). Образование КПЗ, например, между тринитропроизводными бензола и ароматическими молекулами – донорами электрона, сопровождается появлением полос поглощения света в видимой области спектра, отсутствующими в спектрах индивидуальных исходных молекул [3]. Естественно ожидать, что накопление электроакцепторных нитрогрупп в фенолоне в ходе нитрования увеличивает вероятность образования КПЗ между тринитрофенильными группами и соседними фенильными группами, сохранившимися без нитрогрупп.

В итоге в ходе нитрования поверхность частиц фенолона принимает темную окраску вследствие наложения полос поглощения во всем видимом диапазоне спектра. Контрольный спектрофотометрический опыт провели с тонкими пленками, которые получили, окуная кварцевую пластинку в раствор фенолона в диэтилацетате. После высыхания пленки имели толщину  $\approx 2$  мкм. Их спектр регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV mini-1240». В результате экспонирования в атмосфере  $\text{NO}_2$  оптическая плотность пленки выросла в интервале длин волн 200–700 нм, причем наиболее сильно в полосе поглощения нитропроизводных фенильных групп: 300–450 нм.

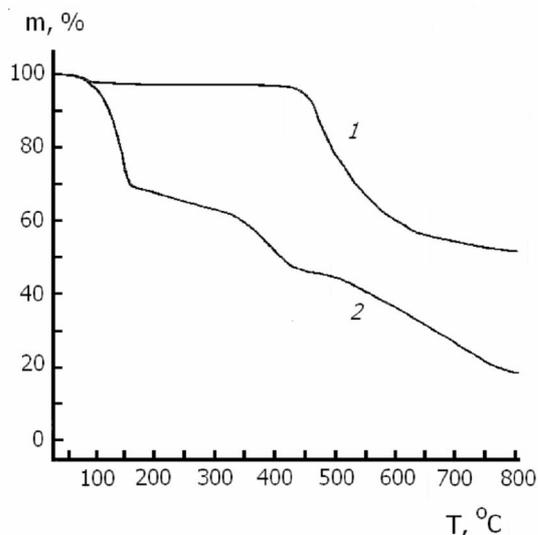
Наиболее важным последствием процесса образования валентно-насыщенных продуктов нитрования является то, что фенолон должен неизбежно потерять исходную высокую тер-

мостойкость. Действительно, накапливающиеся в нем нитро- и нитрозогруппы должны рано или поздно исполнить роль локальных термически деструктивных (и даже способных к локальным взрывам) зон. (Отмечают, что и нитрозогруппы, по мере их накопления в молекуле вещества, придают ему свойство взрывчатости даже в большей мере, чем это характерно для полинитросоединений [2].)

Исходя из рассмотренного химизма нитрования, можно сделать заключение, что количество накапливающихся при  $T_{\text{комн}}$  валентно-насыщенных фрагментов нитрования должно значительно превосходить количество стабильных радикалов, фиксируемых методом ЭПР. Действительно, согласно этому методу, при экспозиции образца фенолона с массой  $\approx 0.07$  г ( $\approx 3 \cdot 10^{-4}$  моля мономерных единиц) в атмосфере диоксида азота с концентрацией  $\text{NO}_2$ , равной  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, в образце накопилось  $0.6 \cdot 10^{-4}$  моль/кг иминоксидов (IV). Нетрудно оценить, что в данном случае число свободных электронов в образце составляет  $4.2 \cdot 10^{-9}$ , или  $1.4 \cdot 10^{-5}$  моль радикалов на моль звеньев.

При этом практически все стабильные радикалы образуются в реакциях с участием промежуточного продукта NO, концентрация которого существенно ниже концентрации исходного нитрующего агента “ $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{O}^+\text{N}^-\text{ONO}$ ”, реагирующего и с цепными звеньями исходного фенолона, и с образующимися на цепях промежуточными соединениями. Поэтому естественно ожидать, что в фенолоне будут копиться преимущественно валентно-насыщенные продукты нитрования, причем в первую очередь в приповерхностных слоях твердых частиц по причине диффузионных ограничений. Именно об этом свидетельствуют данные термогравиметрии.

На рисунке приведены графики потери массы при нагревании образца фенолона, не подвергавшегося нитрованию (кривая 1), и претерпевшего нитрование при  $T_{\text{комн}}$  в течение четырех суток (кривая 2). Перед термогравиметрическим анализом нитрованный образец был вакуумирован при давлении  $\approx 10^{-3}$  мм Hg и прогрет при  $98^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Потерю массы в ходе ТГА-анализа фиксировали в атмосфере аргона при скорости нагрева 20 К/мин.



Потеря массы образцов фенилона по данным ТГА-анализа:

1 – исходный образец; 2 – нитрованный образец

Результат сопоставления кривых 1 и 2 (см. рисунок) весьма впечатляющий. Действительно, если исходный фенилон начинает разлагаться с потерей массы только при температуре 450 °С и теряет 30 % массы при 525 °С, то в результате нитрования в описанных выше условиях термическая деструкция начинается уже при 75 °С. При этом потеря массы образца на 30 % идет с большой скоростью, замедляясь при 150 °С. То, что замедление выражается в виде резкого изгиба на кинетической кривой, свидетельствует о накоплении термически неустойчивых групп в приповерхностных слоях частиц нитрованного фенилона. В температурном интервале 150–450 °С процесс термодеструкции исходного фенилона практически не детектируется (кривая 1). В том же интервале 150–450 °С (кривая 2) ТГА-анализ свидетельствует о потере массы еще на 30 %, то есть термодеструкция нитрованного фенилона захватывает и более глубокие слои нитрованных частиц.

### Выводы

Теоретически и экспериментально показано, что под воздействием диоксида азота в полимере поли-*m*-фениленизофталамиде (фенилоне) накапливаются не только стабильные иминоксильные радикалы, но и

(главным образом) валентно-насыщенные нитро- и нитрозосоединения. Эти соединения являются причиной резкого снижения главной эксплуатационной характеристики фенилона, а именно его высокой термической устойчивости в тех средах, где нет окислов азота.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быховская, Э. Е. Нитробензол. N-нитрозодифениламин / Э. Е. Быховская // Краткая химическая энциклопедия / ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Сов. энцикл., 1964. – С. 517–518.
2. Резников, В. А. Химия азотсодержащих органических соединений : учеб. пособие / В. А. Резников. – Новосибирск : Новосиб. гос. ун-т, 2006. – 130 с.
3. Хигаси, К. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. – М. : Мир, 1967. – 224 с.
4. Interaction of Polymers with Polluted Atmospheres / T. V. Pokholok, I. S. Gaponova, E. Ya. Davydov, G. B. Pariiskii // Polym. Deg. and Stab. – 2006. – Vol. 91, № 10. – P. 2423.
5. Interaction of Polymers with Polluted Atmosphere / G. Zaikov, E. Davydov, G. Pariiskii, I. Gaponova, T. Pokholok. – Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom : iSmithers – A Smithers Group Company, 2009. – 264 p.

### REFERENCES

1. Bykhovskaya E.E. Nitrobenzol. N-nitrosodifenilamin [Nitrobenzene. N-nitrosodiphenylamine]. Knunyants I.L., ed. *Kratkaya khimicheskaya entsiklopediya* [Brief Chemical Encyclopedia]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1964, pp. 517-518.
2. Reznikov V.A. *Khimiya azotsoderzhashchikh organicheskikh soedineniy* [The Chemistry of Nitrogen-Containing Organic Compounds]. Novosibirsk, Novosibirskiy gosudarstvenny un-t Publ., 2006. 130 p.
3. Khigasi K., Baba Kh., Rembaum A. *Kvantovaya organicheskaya khimiya* [Quantum Organic Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1967. 224 p.
4. Pokholok T.V., Gaponova I.S., Davydov E. Ya., Pariiskii G.B. Interaction of Polymers With Polluted Atmospheres. *Polym. Deg. and Stab.*, 2006, vol. 91, no. 10, p. 2423.
5. Zaikov G., Davydov E., Pariiskii G., Gaponova I., Pokholok T. *Interaction of Polymers With Polluted Atmosphere*. United Kingdom, A Smithers Group Company, 2009. 264 p.

**STABLE RADICALS AND VALENCE-SATURATED PRODUCTS  
OF THE REACTION OF NITROGEN DIOXIDE WITH PHENYLONE**

**Tatyana Vasilyevna Pokholok**

Candidate of Chemical Sciences, Researcher,  
Institute of Biochemical Physics named after N. M. Emanuel, RAS  
chembio@sky.chph.ras.ru  
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

**Irina Stefanovna Gaponova**

Researcher,  
Institute of Biochemical Physics named after N. M. Emanuel, RAS  
chembio@sky.chph.ras.ru  
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

**Georgiy Borisovich Pariyskiy**

Researcher,  
Institute of Biochemical Physics named after N. M. Emanuel, RAS  
chembio@sky.chph.ras.ru  
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

**Gennadiy Efremovich Zaikov**

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Head of Department of Biological and Chemical Physics of Polymers,  
Institute of Biochemical Physics named after N. M. Emanuel, RAS  
chembio@sky.chph.ras.ru  
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

**Yuriy Arsenovich Mikheev**

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Head of Laboratory of Kinetics of Initiated Reactions of Polymers and Model Systems,  
Institute of Biochemical Physics named after N. M. Emanuel, RAS  
chembio@sky.chph.ras.ru  
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

**Aleksandr Nikitovich Shchegolikhin**

Researcher,  
Institute of Biochemical Physics named after N. M. Emanuel, RAS  
chembio@sky.chph.ras.ru  
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

**Abstract.** It is found that heat-resistant polymer is poly-*m*-phenylenedimaleimide (“phenylon”) interacts with the nitrogen oxides ( $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ) not only with the formation of free radicals, stabilized in the form of iminoxyls, but also the valence of saturated compounds. Based on the mechanism of polymeric free radicals transformation the studied by the EPR

method, the authors suggested scheme of the formation of the thermally unstable nitroso - and nitrocompounds of phenylon. The method of thermal gravimetry shows that the accumulation of these compounds deprives “phenylon” of its main property heat resistance.

The most important consequence of the process of formation of valence-saturated products of nitration is that “phenylon” must inevitably lose the original high temperature resistance. Indeed, the building up-limousine in the nitro - and nitroso must sooner or later play the role of local thermally destructive (and is even able to local explosions). Note that they accumulate the property of explosiveness even to a greater extent than is typical for polynitroalkanes. Theoretically and experimentally it is shown that under the influence of nitrogen dioxide in the polymer not only stable iminoxyl radicals and valence-saturated nitro - and nitroso-compounds are accumulated. These connections cause a sharp decline in the main operating characteristics of phenylon, namely, its high thermal stability in environments where there is no oxides of nitrogen.

**Key words:** phenylon, nitrogen dioxide, nitration products, reduction in heat resistance, free radicals.