

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

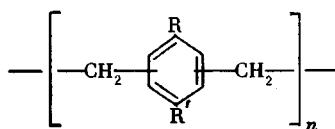
№ 9

УДК 541.64:539.199

### МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРАХ АРИЛЕНАЛКИЛОВОГО РЯДА

*E. F. Козырева*

В настоящей работе сделана попытка оценить влияние растворителя на характер электронного спектра полиариленалкилов (ПАА) формулы:



где R, R' = H, Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>.

Ранее нами было показано [1—3], что в качестве модельных соединений при интерпретации спектров ПАА могут использоваться замещенные бензолы.

Известно, что за изменения в электронных спектрах замещенных бензолов ответственно ближайшее окружение (заместители) [4], а влияние растворителя сводится к универсальному виду взаимодействия диэлектрического характера [5]. В замещенных бензолах характер и число заместителей определяют сдвиг спектра в том или ином электронном переходе.

Представляет интерес проследить за подобными эффектами в ПАА и сопоставить их с закономерностями для низкомолекулярных веществ (замещенных бензола).

В настоящей работе рассмотрено влияние замещения в мономерном звене ПАА и характеристик растворителя на  $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронный переход ( $\lambda = 260$  нм).

При учете влияния только универсальных диэлектрических эффектов смещение спектра зависит от соотношения величин статических и индуцированных дипольных моментов в соответствующем электронном состоянии и от взаимодействующих с ними реактивных полей [6]. В этом случае в растворе сдвиг частоты  $\Delta\nu_s$  относительно пара

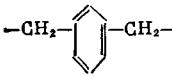
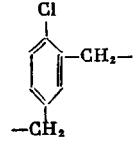
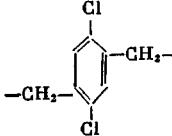
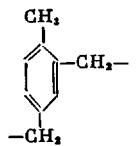
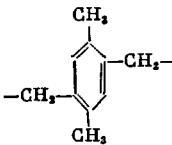
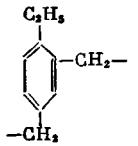
$$\Delta\nu_s = \frac{1}{r^3} \left[ C_1 \frac{2\epsilon - 2}{2\epsilon + 1} + (C_2 + fC_3) \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1} \right],$$

где  $\epsilon$  и  $n$  — статическая диэлектрическая постоянная и показатель преломления растворителя соответственно;  $r$  — радиус онзагеровской полости, практически равный радиусу молекулы,  $f$  — сила осциллятора данного электронного перехода,  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  — постоянные, зависящие от свойств молекул растворенного вещества.

Зависимость от диэлектрической постоянной может проявляться в том случае, если дипольный момент молекулы меняется при возбуждении. Исследованные нами полимеры хорошо растворимы в ДХЭ, диоксане, хлороформе, CCl<sub>4</sub>, ацетоне и бензole. Поскольку в области  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода (260 нм) некоторые из растворителей непрозрачны, были выбраны ДХЭ

Таблица 1

## Положение частоты 0—0-перехода в спектрах ПАА и в ДХЭ

Название полимера	Структура мономерного звена	Частота 0—0-перехода, см <sup>-1</sup>	
		в полимере	в ДХЭ
ПФЭ		37 097	39 200 (Δν=2103)
ПХФЭ		37 037	37 800 (Δν=763)
ПДХФЭ		36 100 (в CCl4)	36 500 (Δν=200)
ПТЭ		37 900	38 500 (Δν=600)
ППКЭ		37 500	37 850 (Δν=350)
ПЭФЭ		37 600	37 600 (Δν=0)

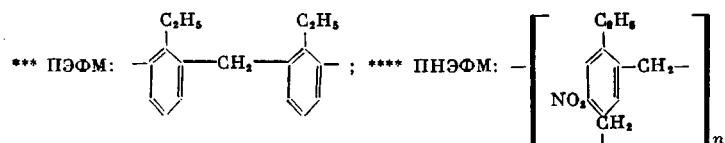
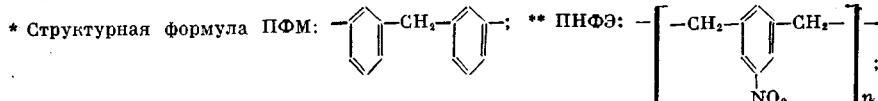
( $\epsilon=10,36$ ,  $n=1,447$ ,  $\mu=2,06$ ), диоксан ( $\epsilon=2,24$ ,  $n=1,42$ ,  $\mu=0,45$ ) и хлорформ ( $\epsilon=5,2$ ,  $n=1,445$ ,  $\mu=1,12$ ), где  $\mu$  — дипольный момент. При исследовании было обнаружено, что заметное смещение спектра в области  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода дает только дихлорэтан, у которого диэлектрическая проницаемость и дипольный момент наибольшие по сравнению с другими растворителями. Таким образом, в отличие от низкомолекулярных веществ в ПАА нами не обнаружено корреляции указанного выше типа между смещением частоты в этом переходе и характеристиками растворителя. В табл. 1 приведены структура мономерного звена полимера, его сокращенное название, частота 0—0-перехода в полимере и ДХЭ, разность в волновых числах  $\Delta\nu$  при переходе к растворам. За исключением ПЭФЭ, где 0—0-переход не смещается, во всех остальных случаях имеет место гипсохромный сдвиг в растворе. Когда бензольное кольцо имеет только два алкильных заместителя (ПФЭ), смещение частоты в растворе по отношению к полимеру наибольшее. Из всех остальных полимеров наибольшее смещение наблюдается в случае ПХФЭ. По-видимому, наличие атома хлора изменяет  $\pi$ -электронную систему кольца за счет включения  $n$ -электронов в общую систему сопряжения, вследствие чего дипольный момент молекулы при возбуждении изменяется.

При наличии второго атома хлора в кольце (ПДХФЭ) спектр значительно сдвигается в длинноволновую область по сравнению с ПХФЭ и

Таблица 2

## Сдвиг частоты 0—0-перехода в спектрах ПАА относительно ПФЭ

Название полимера	Частота 0—0-перехода	Величина сдвига частоты относительно ПФЭ, $\text{см}^{-1}$	Название полимера	Частота 0—0-перехода	Величина сдвига частоты относительно ПФЭ, $\text{см}^{-1}$
ПФЭ	37 097	—	ПТЭ	37 900	-803
ПФМ *	37 400	-303	ПЭФЭ	37 600	-503
ПНФЭ **	38 200	-1103	ПЭФМ ***	38 750	-1653
ПХФЭ	37 037	+60	ПНЭФМ ****	37 400	-303
ПДХФЭ	36 100	+907	ППКЭ	37 500	-403



поэтому величина гипсохромного сдвига по отношению к растворителю уменьшается ( $\Delta\nu=200 \text{ см}^{-1}$ ), т. е. наблюдается такая же закономерность поведения спектра от числа заместителей, как и для низкомолекулярных веществ — с ростом их числа эффекты смещения уменьшаются.

Изменения в электронных спектрах алкилзамещенных бензолов связывают с явлением  $\sigma-\pi$ -сопряжения между кольцом и заместителем.

Из всех алкильных заместителей наибольшее смещение спектра вызывает метильная группа (ПТЭ), которая вследствие гиперконъюгации является наилучшим резонатором. При последовательном замещении атомов водорода в кольце метильными группами эти эффекты должны уменьшаться [8]. Такой же эффект проявляется в спектрах полимеров (табл. 1). Из сравнения спектров в ПТЭ, где имеется одна метильная группа ( $\Delta\nu=-600 \text{ см}^{-1}$ ), и ППКЭ с двумя метильными группами следует, что смещение во втором случае меньше ( $\Delta\nu=350 \text{ см}^{-1}$ ). Наконец, в ПЭФЭ метильная группа присоединена к бензольному кольцу через  $\text{CH}_2$ -группу, и 0—0-переход не смещается. Таким образом, эффект влияния растворителя в полимерах ариленалкилового ряда определяется через группы, связанные непосредственно с бензольным кольцом, т. е. сводится по существу к внутримолекулярному окружению, связанному со структурой мономерного звена. В то время, как первое замещение в ПФЭ наиболее чувствительно к влиянию внешней среды ( $\Delta\nu=2103 \text{ см}^{-1}$ ), у последующих членов этого ряда эффекты ослабевают и определяются природой третьего и четвертого заместителей.

Следовательно, дипольный момент при возбуждении изменяется наиболее сильно у первого члена этого ряда (ПФЭ). В табл. 2 приведены частоты 0—0-перехода и их сдвиг по отношению к спектру ПФЭ. Видно, что частота 0—0-перехода зависит также от числа метиленовых групп между бензольными кольцами. Это можно объяснить различной степенью  $\sigma-\pi$ -сопряжения между кольцом и алкильным заместителем.

За исключением хлора, все остальные заместители приводят к гипсохромному эффекту смещения 0—0-перехода, что согласуется с данными для низкомолекулярных веществ [5].

Из всего изложенного следует, что за изменения в электронных спектрах полимеров ариленалкилового ряда ответственно ближайшее окружение к бензольному кольцу, а влияние растворителя носит специфический характер, в результате чего поведение полиариленалкилов в растворах не подчиняется корреляционным уравнениям, известным для низкомолекулярных веществ.

Воронежский технологический институт

Поступила в редакцию  
15 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Козырева, Ю. А. Нуждина, Высокомолек. соед., A9, 883, 1967.
2. Е. Ф. Козырева, Оптика и спектроскопия, 14, 760, 1963.
3. Ю. А. Нуждина, Е. Ф. Козырева, Изв. вузов, Физика, 1965, № 5, 33.
4. М. М. Кусаков, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкова, Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводородов, Изд-во АН СССР, 1963.
5. Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960.
6. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
7. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.

УДК 541.64:547.538.141

#### ПОЛИАЗОСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ И МЕТИЛЕНИМИНОДИУКСУСНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ

*С. И. Трофимова, Г. В. Харитонов*

Селективность сорбентов, полученных на основе одной полимерной матрицы, определяется природой введенных в полимер ионогенных групп. Универсальными в этом отношении являются первичные ароматические аминополимеры. Данная работа посвящена синтезу полиазосоединений, содержащих метиленениминодиуксусные производные одно- и двухатомных фенолов.

Таблица 1

Нитрование и восстановление сополимеров стирола с дивинилбензолом

Содержание в сополимере ДВБ, %	N в нитросополимере, %	Степень нитрования, %	N в аминосополимере, %	СОЕ, мг-экв/г		Влажность, %	Степень аминирования, %
				по азоту	по 0,1 н. HCl		
8	9,10	104,2	10,75	8,30	7,00	4,68	88,43
12	8,00	94,6	9,70	7,87	6,55	4,60	87,16
20	7,05	89,2	8,50	7,58	5,45	5,00	75,75

Известно, что иониты, содержащие фенольные группы, селективно сорбируют ион одновалентного таллия за счет образования на смоле трудно диссоциируемого соединения типа OTI [1]. Кроме того, таллий образует стабильные хелатные комплексы с этилендиаминетрауксусной кислотой [2], в которых ион металла координируется как с карбоксильными группами, так и с атомом азота в метиленениминодиуксусной группировке. Для исследования были взяты макропористые сополимеры стирола с диви-