

УДК 541(64+148) : 547.551

**КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ПРИСОЕДИНЕННЫХ К МАКРОМОЛЕКУЛАМ АНТРАЦЕНОВЫХ  
ГРУПП ПРИ ДЕЙСТВИИ *n*-ТОЛУИДИНА**

*Козел С. П., Лашков Г. И., Готлиб Ю. Я.,  
Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Скороходов С. С.*

Исследованы процессы тушения люминесценции и фотовосстановления антраценовых групп, введенных в количествах 0,01–0,1 мол.% в различные участки макромолекул полимеров акрилового ряда, при действии *n*-толуидина в диоксановом растворе. Установлено, что рыхлые полимерные клубки в растворе на стадии диффузионного сближения реагентов, тестируемой по тушению люминесценции, ведут себя как проницаемая для *n*-толуидина практически неподвижная матрица. Влияние полимера на реакционную способность антраценовых групп в исследованной реакции сказывается в основном на протекании собственно химических этапов процесса на стадии реакционного комплекса. При этом наблюдается корреляция между эффективностью реакции и параметрами, характеризующими внутригрупповые движения в звеньях макромолекул, несущих антраценовые группы.

При химическом взаимодействии функциональных групп синтетических или природных полимеров с низкомолекулярными реагентами полимерная природа одного из реагентов может оказывать существенное влияние на закономерности протекания реакции [1]. К факторам, определяющим проявление полимерного эффекта, можно отнести условия для диффузии низкомолекулярного реагента (НР) в пределах полимерного клубка и скорость конформационных перестроек полимерных цепей с реакционноспособными группами (РГ). При этом внутримолекулярная подвижность (ВМП) влияет как на пространственную подстройку РГ и НР на начальном этапе реакции (в комплексе столкновения) [2, 3], так и на установление электронно-конформационных соответствий в ходе реакции [4, 5].

Указанные полимерные эффекты в наибольшей степени проявляются при химических превращениях компактных полимерных систем — макромолекул в плохих растворителях, макромолекул с внутренней структурой, полимерных комплексов, разветвленных и сетчатых полимерных систем, в которых замедлена диффузия НР и может быть понижена ВМП [6, 7]. Исследование специфики реакций в указанных системах возможно лишь при сопоставлении с наиболее простым случаем — с реакциями при участии линейных неструктурированных макромолекул.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей реакции между НР и РГ на примере фотохимического восстановления *n*-толуидином (НР) антраценовых групп (РГ), ковалентно присоединенных в количестве 0,01—0,1 мол.% к различным участкам макромолекул полимеров акрилового ряда.

Выбор реакции фотовосстановления определялся тем, что она позволяет методически просто разделять и исследовать последовательные этапы химического превращения (диффузионное сближение НР и РГ, а также образование комплекса столкновения и продуктов реакции).

В системе объектов, выбранных для исследования (полимеры с антраценовыми РГ), меняется ВМП полимерных цепей и звеньев с РГ. Влияние полимерных цепей на кинетику исследуемой фотополимеризации оценивали при сопоставлении данных, характеризующих реакции с участием РГ полимеров и соответствующих модельных соединений.

Полимеры акрилового ряда с различным расположением и строением антраценодержащих групп были синтезированы по методам, разработанным в ИВС АН СССР. ПММА, содержащий 0,1 мол.% антраценовых групп в основной полимерной цепи (I, табл. 1), получен свободно-радикальной изомеризационной сополимеризацией 9-винилантрацена с ММА [8]. Сополимеры II, III и IV (табл. 1) получены при свободно-радикальной сополимеризации ММА, метилакрилата (МА) и малых количеств акриловой (АК) или метакриловой (МАК) кислот в присутствии ДМФ [5]. Соотношение звеньев MMA и MA в сополимерах определено методом НМР. Антраценовые группы присоединены к полимерным цепям при исчерпывающей этирификации карбоксильных групп звеньев АК и МАК действием соответствующих 9-антилдиазометанов. Содержание РГ в сополимерах II—IV составляло 0,03—0,05 мол.%. Соединения A\*, B\*, C, D, E (табл. 1), моделирующие антраценодержащие звенья полимеров, были получены по известным методам [9—11] и имели характеристики, соответствующие литературным. *n*-Толуидин очищали двукратной перекристаллизацией из водного раствора и вакуумной сублимацией; т. пл. 39—40° соответствовала моногидрату *n*-толуидина с MM=125.

Концентрационные зависимости тушения люминесценции и квантового выхода фотовосстановления антраценовых групп в составе модельных соединений или макромолекул полимеров при действии *n*-толуидина исследовали в диоксановых растворах с использованием традиционных методов люминесцентных и фотохимических измерений [12].

Постадийное протекание фотохимической реакции электронно-возбужденной антраценовой группы ( $A^*$ ) с ароматическим амином (T) может быть изображено схемой [13]:



Первичным этапом процесса является перенос электрона (2) от донора-амина (T) к акцептору — фотовозбужденной антраценовой группе  $A^*$ , приводящий к тушению люминесценции  $A^*$  и образованию ион-радикальной пары  $[A^-T^+]$ . Этот процесс, характеризуемый константой скорости  $k_t$ , осуществляется при диффузионном сближении реагентов на расстояние критического радиуса переноса  $R_0$ . Значение  $R_0$  для исследуемых систем составляет величину порядка нескольких ангстрем [14]. На следующей стадии реакции перенос протона в ионной паре от  $T^+$  к  $A^-$  (3) конкурирует с обратным переносом электрона от  $A^-$  к  $T^+$  (4), и эффективность реакции на элементарный акт образования ион-радикальной пары  $\gamma = k_3/(k_3+k_4)$  может достигать для незамещенного антрацена и вторичных ароматических аминов величины  $\sim 0,6$  [15]. В результате рекомбинации радикалов T и HA (5) образуются стабильные продукты реакции, обладающие дигидроантраценовой структурой и легко идентифицируемые по спектрам поглощения. Скорость фотохимической реакции в направлении (1)  $\rightarrow$  (2)  $\rightarrow$  (3), определяемая по исчезновению антраценового поглощения или люминесценции, характеризуется константой  $k_0 = k_t \gamma$ .

Для всех исследованных в настоящей работе систем зависимости интенсивности люминесценции  $I_{\text{люм}}$  и квантового выхода исчезновения

\* Любезно предоставлены А. С. Черкасовым.

Таблица 1

Кинетические характеристики тушения люминесценции и фотовосстановления *n*-толуидином антраценовых групп в полимерных цепях и низкомолекулярных модельных соединениях в диоксане при 20°

Обозна- чение	Система *	$k_T^{\text{III}-\Phi}$	$k_p^{\text{III}-\Phi}$	** $\tau_{\text{фл}}$ нсек	$k_T \cdot 10^{-4}$	$k_p \cdot 10^{-4}$	$k_T^{\text{пол}} / k_T^{\text{mod}}$	$\nu$
		$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$		$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$		
I	$-\left[ -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \right] - \left[ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{An}- \right] -$ $\text{COOCH}_3$	13,2	1,5	9,2	1,43	0,16	0,40 отн. А 0,54 отн. В	0,41
A	$\text{H}_3\text{C}-\text{An}-\text{CH}_3$	37,7	—	10,6	3,56	—	—	—
B	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{An}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	26,2	5,2	9,9	2,65	0,53	—	0,20
II	$-\left[ -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \right] - \left[ -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \right] -$ $\text{COOCH}_3$ $\text{COOCH}_2-\text{An}-\text{CH}_3$	24,7	—	10,4	2,38	—	0,41 отн. С	—
C	$\text{H}_3\text{C}-\text{An}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	57,3	—	9,9	5,79	—	—	—
III ***	$-\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right] - \left[ -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \right] - \left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right]$ $\text{COOCH}_3$ $\text{COOCH}_3$ $\text{COOCH}_2-\text{An}-\text{C}_6\text{H}_5$	1   22,5 2   23,0	2,9 3,0	7,7 7,7	2,92 2,92	0,38 0,39	0,47 отн. D 0,48 отн. D	0,43 0,43
D	$\text{CH}_3-\text{An}-\text{C}_6\text{H}_5$							
IV ****	$-\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right] - \left[ -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \right] - \left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right]$ $\text{COOCH}_3$ $\text{COOCH}_3$ $\text{COOCH}_2-\text{An}$	1   50,0 2   20,4 19,8	10,0 2,9 3,2	8,0 5,4 5,2	6,25 4,00 3,81	1,25 0,57 0,61	0,57 отн. Е 0,55 отн. Е	0,20 0,14 0,46
E	$\text{An}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	30,0	6,0	4,3	6,98	1,40	—	0,20

\* An — мезозамещенное антраценовое ядро.

\*\* Времена затухания люминесценции  $\tau_{\text{фл}}$  измерены Т. В. Веселовой на фазовом флуориметре ГОИ.

\*\*\* В системе III соотношение  $m/(m+n)$ : для 1 — 0,52; для 2 — 1,00.

\*\*\*\* В системе IV соотношение  $m/(m+n)$ : для 1 — 0,52; для 2 — 1,00.

антраценовых хромофоров  $\Phi_{\text{исч}}^{\text{A}}$  от концентрации  $n$ -толуидина  $c_t$  вплоть до  $c_t=0,1 M$  удовлетворяют уравнениям Штерна – Фольмера [12]:

$$\frac{I_{\text{люм}}^0}{I_{\text{люм}}} = 1 + k_t^{\text{ш-Ф}} c_t \quad (1)$$

$$\frac{1}{\Phi_{\text{исч}}^{\text{A}}} = \frac{1}{k_p^{\text{ш-Ф}} c_t} + \frac{k_t}{k_p}, \quad (2)$$

где  $I_{\text{люм}}$ ,  $I_{\text{люм}}^0$  — интенсивность люминесценции с тушителем и без него,  $k_t^{\text{ш-Ф}} = k_t \tau_{\text{фл}}$ ,  $k_p^{\text{ш-Ф}} = k_p \tau_{\text{фл}}$ ,  $k_t$  и  $k_p$  — бимолекулярные константы скоростей тушения люминесценции  $k_t$  и фотохимической реакции  $k_p$ ,  $\tau_{\text{фл}}$  — время затухания флуоресценции в отсутствие тушителя.

Таблица 2

Расчитанные величины коэффициентов диффузии исследованных низкомолекулярных модельных соединений и  $n$ -толуидина в диоксане при  $20^\circ$   
(вязкость растворителя  $1,27 \text{ cпуд/аз}$ )

Соединение	$D_A$ , $D_T \cdot 10^4$ , см $^2$ ·сек $^{-1}$ по Уилку	$D_T/(D_A + D_T)$	
		по Уилку	по Отмеру – Теккеру
Антрацен	7,3	—	—
Е	5,8	0,60	0,61
А	6,4	0,58	0,59
В	5,5	0,62	0,63
С	5,8	0,60	0,62
Д	5,8	0,60	0,62
$n$ -Толуидин	8,9	—	—

Величины  $k_t^{\text{ш-Ф}}$  и  $k_p^{\text{ш-Ф}}$ , определенные по наклону прямых  $I_{\text{люм}}^0 / I_{\text{люм}} = f(c_t)$  и  $1/\Phi_{\text{исч}}^{\text{A}} = f(1/c_t)$  из уравнений (1) и (2), приведены в табл. 1. Отношение  $k_p/k_t$ , равное  $\gamma$  в схеме, можно определить либо по  $k_t^{\text{ш-Ф}}$  и  $k_p^{\text{ш-Ф}}$ , найденным из уравнений (1) и (2), либо по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат прямой, описываемой уравнением (2). Ошибка в определении величины  $\gamma$  двумя разными способами не превышала 20 %. Значения констант  $k_t$ ,  $k_p$ ,  $\tau_{\text{фл}}$  и  $\gamma$  для исследуемых полимерных систем и соответствующих модельных соединений приведены в табл. 1.

В исследуемой фотопреакции время жизни антраценовой РГ в реакционноспособном состоянии  $\tau_{\text{фл}} \sim (5-10) \cdot 10^{-9}$  сек. За это время НР подходит к РГ с расстояний  $\Delta r$  порядка

$$\Delta r \approx \sqrt{6 D_T \tau_{\text{фл}}}, \quad (3)$$

где  $D_T$  — коэффициент диффузии НР в растворе полимера. Для оценки  $\Delta r$  используется значение коэффициента самодиффузии  $n$ -толуидина в чистом растворителе (диоксане) при  $20^\circ$ , равное  $8,9 \cdot 10^{-6}$  см $^2$ ·сек $^{-1}$  (табл. 2), что дает  $\Delta r \sim (4-5) \cdot 10^{-7}$  см. В то же время для исследуемых макромолекул, характеризуемых значениями  $[\eta]$  порядка  $2,5 \text{ дл}\cdot\text{г}^{-1}$  и молекулярной массой  $\sim 10^6$ , среднеквадратичные размеры клубков равны [16]:

$$\sqrt{\langle h^2 \rangle} \sim \left( \frac{M[\eta]}{\Phi_0} \right)^{1/2} \sim 10^{-5} \text{ см}, \quad (4)$$

где  $\Phi_0 = 2,1 \cdot 10^{21} \text{ л/моль}$ .

Таким образом, диффузия НР в область реакции за времена  $\tau_{\text{фл}}$  проходит практически во внутриклубковом пространстве, и кинетика фотопрекции будет контролироваться значениями средней концентрации и коэффициента диффузии НР внутри клубка. Поэтому, строго говоря, в уравнения (1) и (2) должны входить неизвестные заранее значения  $c_t$  и констант скоростей фотопроцессов, характерные для внутриклубковой области. Для установления соотношений между значениями  $c_t$  и констант скоростей фотопроцессов внутри и вне полимерных клубков были проведены специальные эксперименты: 1) исследовано тушение люминесценции антраценовых групп в макромолекулах полимера с присоединенными люминесцирующими метками антраценовой структуры (ПММА\*) в присутствии немеченого ПММА (табл. 3). При этом ПММА вводили в раствор ПММА\* в количестве, обеспечивающем заполнение полимерными клубками всего объема раствора ( $[\eta]_{\text{ПММА}} \sim 1$ ), когда концентрация реагентов по всему объему раствора практически однородна; 2) сопоставлены эффек-

Таблица 3

Зависимость эффективности тушения  $k_t^{\text{III}-\Phi}$  антраценовых групп в ПММА\*  
и модельном соединении — 9-антрилметилацетате (Е) в диоксане  
от концентрации полимера-наполнителя ПММА  
( $[\eta]_{\text{ПММА}} = 2,65 \text{ д.} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $[\eta]_{\text{ПММА}} = 2,60 \text{ д.} \cdot \text{с}^{-1}$ , диоксан, 25°)

Система	$c_{\text{ПММА*}}$	$c_{\text{ПММА}}$	$c_{\text{мод(Е)}}, \text{моль/л}$	$k_t^{\text{III}-\Phi}, \text{д./моль}$	$[\eta]_{\text{ПММА*}} c_{\text{ПММА*}} + [\eta]_{\text{ПММА}} c_{\text{ПММА}}$
	$\text{д.} \cdot \text{с}^{-1}$				
ПММА*+ПММА	0,058	0,325	—	21,8	1,00
ПММА*	0,030	—	—	20,0	0,08
Модель (Е)+ПММА	—	0,374	$6,0 \cdot 10^{-7}$	30,9	0,97
Модель (Е)	—	—	$6,0 \cdot 10^{-7}$	30,0	—

тивности тушения *n*-толуидином люминесценции модельного соединения Е (табл. 2) в отсутствие и в присутствии ПММА (при  $[\eta]_{\text{ПММА}} \sim 1$ ). Практическое совпадение  $k_t^{\text{III}-\Phi}$  в парах систем: (ПММА\*+ПММА) и ПММА\*; Е и (Е+ПММА) свидетельствует о том, что специфическое «втягивание» (или «выталкивание») молекул *n*-толуидина в полимерные клубки отсутствует, а коэффициент диффузии НР внутри клубков  $D_t$  совпадает с коэффициентом его самодиффузии в использованном растворителе.

С другой стороны, экспериментальные значения  $k_t^{\text{пол}}$  для всех изученных полимерных систем (табл. 1) оказались в два раза меньше значений  $k_t^{\text{мод}}$  для модельных соединений, имеющих сходную с РГ полимеров химическую структуру, что подтверждается сопоставлением значений  $\tau_{\text{фл}}$ , характеризующих электронное строение антраценовых групп в различных соединениях (табл. 1). Полагая, что критический радиус переноса электрона  $R_0$ , характеризующий электронные свойства системы, незначительно меняется при переходе от РГ полимера к соответствующему модельному соединению, наблюдаемые на опыте различия между значениями  $k_t^{\text{пол}}$  и  $k_t^{\text{мод}}$  ( $k_t^{\text{пол}} / k_t^{\text{мод}} \sim 0,4 - 0,57$ ) естественно связать с изменением скоростей взаимной диффузии реагентов.

Для оценки коэффициентов взаимной диффузии реагентов по экспериментальным данным используем известное соотношение [17]

$$k_t = \frac{4\pi N_A}{1000} R_0 (D_A + D_t), \quad (5)$$

где  $D_A$  — коэффициент самодиффузии участка цепи полимера с РГ ( $D_A^{\text{пол}}$ ) или модельного соединения ( $D_A^{\text{мод}}$ ). Если  $R_0^{\text{пол}} \approx R_0^{\text{мод}}$ , то из формулы (5)

получим

$$\frac{k_t^{\text{пол}}}{k_t^{\text{мод}}} = \frac{D_A^{\text{пол}} + D_t}{D_A^{\text{мод}} + D_t} = \frac{D_A^{\text{пол}}}{D_A^{\text{мод}} + D_t} + \frac{D_t}{D_A^{\text{мод}} + D_t} \quad (6)$$

Значения  $D_A^{\text{мод}}$  и  $D_t$  могут быть рассчитаны независимым способом на основе полуэмпирических методов [18], исходя из геометрических размеров молекул (мольных объемов) и вязкости растворителя (табл. 3). Из данных, представленных в табл. 3, следует, что рассчитанное отношение  $D_t/(D_A^{\text{мод}} + D_t)$  имеет порядок величины  $\sim 0,6$ . Определенные экспериментально значения  $k_t^{\text{пол}}/k_t^{\text{мод}}$  оказываются весьма близкими к расчетному и не превышают значения 0,57. Этот результат говорит о малом вкладе  $D_A^{\text{пол}}$  в формуле (6) по сравнению с вкладом  $D_t$ . Верхний предел значений для  $D_A^{\text{пол}}$  можно оценить исходя из средних размеров кинетической единицы для элементарного перескока, за которую можно принять длину статистического сегмента  $l$  и времени  $\tau_w$ , требуемого для осуществления перескока. Величину  $\tau_w$  можно определить, используя, например, метод поляризованной люминесценции [6, 7, 19]. Оценка искомой величины по формуле  $L_A^{\text{пол}} \approx l^2/6\tau_w$  (7) дает при  $l=2 \cdot 10^{-7}$  см [19] и  $\tau_w \approx 10^{-8}$  сек. (антраценовая группа в основной полимерной цепи [6, 7, 19]) значение  $L_A^{\text{пол}} \approx 0,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Оцененный таким образом коэффициент диффузии РГ на полимерной цепи оказывается на порядок меньше, чем коэффициенты диффузии модельного соединения и НР. Таким образом, взаимное сближение РГ полимера и НР осуществляется в основном за счет диффузии НР (молекулы *n*-толуидина).

Влияние полимерной природы одного из реагентов (а также строения и динамических характеристик макромолекул с различными РГ) на те стадии фотохимического процесса, которые следуют за диффузионным сближением реагентов и тушением люминесценции РГ (схема 1), наиболее четко может быть прослежено при анализе величин  $\gamma$  (табл. 1). Действительно, если  $k_p$  зависит от количества и строения заместителей при антраценовом ядре (табл. 1, см.  $k_p$  для B, D, E), то  $\gamma = k_p/k_t$  уже практически не зависит от химического строения антраценодержащего модельного соединения. Так, для всех исследованных модельных соединений величина  $\gamma$  оказывается постоянной и равной 0,2. Следовательно, различие в величинах  $\gamma$  для антраценовых РГ в составе макромолекул связано с проявлением полимерного эффекта.

Сопоставление величин  $\gamma^{\text{пол}}$  для РГ различного строения, присоединенных к макромолекулам различной ВМП со значениями  $\gamma^{\text{мод}}$  для соответствующих модельных соединений, показывает, что  $\gamma^{\text{пол}}$  всегда ниже, чем  $\gamma^{\text{мод}}$ . При этом влияние полимера-носителя воспроизведимо уменьшается в следующем ряду: I—9,10-дизамещенная антраценовая группа в основной цепи макромолекулы ( $\gamma=0,11$ ); III—9,10-дизамещенная антраценовая группа в боковой цепи макромолекулы ( $\gamma=0,13$ ); IV—9-монозамещенная антраценовая группа в боковой цепи макромолекулы ( $\gamma=0,15$ ).

Как было установлено в работах [6, 20, 21], параметр  $f$  [6, 19], характеризующий вклад высокочастотных крутильно-колебательных движений со временами  $\tau_{\text{вн}} < \tau_{\text{фл}}$ , для антраценовой группы в полимере I оказался равным  $f=0,18$ ; для полимера II  $f=0,32$  и для IV  $f=0,36$ . Соответственно оценки средних амплитуд высокочастотных движений антраценовой группы привели к значению  $\overline{\gamma \langle \theta^2 \rangle} 13^\circ$  (для I),  $19^\circ$  (для II) и  $20^\circ$  (для IV). Таким образом, эффективность фотохимической реакции на элементарный акт образования ион-радикальной пары  $\gamma$  изменяется симбатно изменению параметров ВМП (амплитуд высокочастотных крутильно-колебательных движений и величин их вкладов в релаксационный спектр звеньев, несущих РГ).

Из анализа значений  $\gamma^{pol}$  для систем полимеров III и IV следует также, что вариация подвижности основной полимерной цепи (обеспечиваемая изменением сополимерного состава макромолекул [5]) при неизменном строении РГ практически не влияет на эффективность исследуемой реакции. Следовательно, можно полагать, что влияние полимера-носителя на реакционную способность присоединенных РГ (на параметр  $\gamma$ ) в исследуемом случае коррелирует в основном с изменением параметров движений, локализованных непосредственно в звене с РГ.

Влияние ВМП на реакционную способность антраценовых групп макромолекул может проявляться в сочетании ряда эффектов: в пространственном экранировании РГ, в изменении скорости взаимной подстройки реагентов в реакционном комплексе, в пространственной перестройке самой РГ, сопровождающей превращение ее антраценовой структуры в 9,10-дигидроантраценовую [22].

Итак, для исследованного случая фотохимической реакции между присоединенными к макромолекулам РГ антраценовой структуры и *n*-толуидином в растворе рыхлые полимерные клубки, несущие РГ, на диффузионно контролируемой стадии сближения НР и РГ (диагностируемой по тушению люминесценции РГ), ведут себя как проницаемая для *n*-толуидина практически неподвижная матрица. Звенья макромолекул не препятствуют диффузионному сближению НР и РГ и образованию комплекса столкновения. Этот вывод находится в соответствии с данными, полученными при исследовании тушения люминесценции хромофоров, присоединенных к полимеру иного строения — к поли-4-винилпиридину [23], что свидетельствует о достаточной общности закономерностей данного процесса для неструктурированных полимеров.

Влияние полимера на реакционную способность РГ, присоединенных к макромолекулам, сказывается в основном на протекании собственно химических этапов реакции, характеризуемых отношением  $\gamma = k_p/k_t$ . При этом наблюдается определенная корреляция между значениями  $\gamma$  и параметрами ВМП, характеризующими внутригрупповые движения в звеньях макромолекул, несущих РГ.

Авторы выражают искреннюю признательность А. С. Черкасову, В. Л. Ермолаеву, Е. В. Ануфриевой, А. А. Крашенинникову за полезную дискуссию по результатам работы.

Поступила в редакцию  
22 III 1977

#### Литература

1. Н. А. Платэ, В сб. Кинетика и механизм образования и химических превращений макромолекул, «Наука», 1968, стр. 250.
2. Х. С. Баедасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
3. N. M. Emanuel, Degradation and Stabilisation of Polymers, Moscow, 1975.
4. М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия биологич., 1971, 805.
5. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. Д. Ананьева, Ю. Я. Готлиб, Р. А. Громова, С. П. Козел, Г. И. Лашков, В. Б. Лущик, В. Д. Паутов, С. С. Скорогодов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 224, 873, 1975.
6. Е. В. Ануфриева, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1974.
7. Е. В. Ануфриева, В кн. Спектроскопические методы исследования полимеров, «Знание», 1975, стр. 35.
8. M. G. Krakovyak, E. V. Anufrieva, N. S. Shelechov, S. S. Skorokhodov, Europ. Polymer J., 10, 685, 1974.
9. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Б. В. Шестopalов, Высокомолек. соед., A15, 2538, 1973.
10. R. O. C. Norman, W. A. Wates, J. Chem. Soc., 1958, 167.
11. T. Nakaya, T. Tomotomo, M. Imata, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 691, 1967.
12. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», 1967, стр. 416, 452.
13. J. A. Baltrop, Pure Appl. Chem., 33, 179, 1973.
14. H. Knibble, D. Rehm, A. Weller, Berichte Bunsen. Gesellsch., 72, 257, 1968.
15. N. C. Yang, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5783, 1973.
16. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 126.

17. A. Weller, Z. phys. Chem., 13, 335, 1957.
  18. С. Брегшнейдер, Свойства газов и жидкостей, «Химия», 1966, стр. 500.
  19. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорокходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
  20. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, В. Д. Паутов, Высокомолек. соед., A18, 2740, 1976.
  21. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, В. Д. Паутов, Н. С. Шелехов, Высокомолек. соед., A19, 2488, 1977.
  22. P. P. Fu, R. G. Harvey, J. W. Paschal, P. W. Rabideau, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1145, 1975.
  23. Ю. Ф. Кирш, Н. Р. Павлова, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 218, 863, 1974.
- 

KINETICS OF THE PHOTOCHEMICAL REDUCTION UNDER  
THE ACTION OF *n*-TOLUIDINE OF THE ANTRACENE  
GROUPS ATTACHED TO MACROMOLECULES

*Kozel S. P., Lashkov G. I., Gotlib Yu. Ya., Krakovyak M. G.,  
Lutschik V. B., Skorokhodov S. S.*

Summary

Processes of the luminescence quenching and following photoreduction under the action of *n*-toluidine of antracene chromophores being attached to various sites of acrylic polymer molecules as marks have been investigated. It has been found that in diffusional stage of the process the macromolecular coil in solution behaves as the practically nonmobile and penetratable for *n*-toluidine matrix. The influence of the polymer on the reactivity of antracene groups in this type of the reaction appears mainly in the stage of the reaction complex formation. The correlation between the reaction efficiency and characteristics of the intragroup movement in macromolecule's units containing antracene groups is observed.