

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гом (А) XXI

№ 5

1979

УДК 541.64

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

*Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А.*

### Обзор

В статье рассмотрены некоторые общие положения, лежащие в основе современных представлений о природе специфических химических и физических свойств полимеров с системой сопряженных связей. Авторы приводят как критический обзор литературных данных, так и результаты своих собственных исследований в следующих направлениях: 1) полимеризационные процессы образования полисопряженных систем и новые методы раскрытия связей  $C \equiv C$ ; 2) процессы полимераналогичных превращений, приводящих к образованию полисопряженных систем; 3) влияние различных факторов на эффективность сопряжения; 4) передача энергии электронного возбуждения в полисопряженных системах и особенности их химических превращений; 5) донорно-акцепторные взаимодействия энергии в полисопряженных системах и их фотосенсибилизирующие и катализитические свойства. Статья рассчитана на широкий круг химиков и физико-химиков, работающих в области химии высокомолекулярных соединений.

Развитие современной макромолекулярной химии выдвинуло ряд увлекательных и сложных задач, связанных с созданием полимерных веществ, обладающих необычными свойствами. Одной из таких задач является разработка методов получения и изучение комплекса свойств полимеров, содержащих в макромолекулах достаточно протяженные участки с сопряженными связями. Такие полимеры принято называть полисопряженными системами (ПСС).

За сравнительно короткий срок в СССР и других странах были синтезированы сотни ПСС различного строения и показано, что подобные полимеры действительно обладают полупроводимостью, фотоэлектрической чувствительностью, катализитической и фотосенсибилизирующей активностью, парамагнетизмом, высокой термостойкостью и т. д. Открывалась реальная перспектива использования ПСС для получения технически важных материалов.

Все это способствовало тому, что к настоящему времени сформировалась новая глава в науке о полимерах — химия и физикохимия полисопряженных систем. Не впадая в преувеличение, можно утверждать, что за последние 10—15 лет не во многих областях науки о полимерах было открыто столько новых эффектов и явлений и возникло столько оригинальных подходов и концепций как в этой главе макромолекулярной химии.

Рассмотрим некоторые общие положения, лежащие в основе наших представлений о природе специфических свойств ПСС.

В результате перекрывания волновых функций π-электронов сопряженных связей в ПСС возникает единая многоцентровая система делокализо-

ванных по цепи сопряжения электронов\*. Следствием этого является повышение подвижности электронов, сближение их энергетических уровней, уменьшение потенциала ионизации и повышение сродства к электрону, повышение поляризуемости, уменьшение внутренней энергии системы. Все это находит свое отражение как в химических, физико-химических и физических свойствах ПСС (таких, как термостойкость, склонность ПСС к фотоинициируемым реакциям, фотоэлектрическая чувствительность, парамагнетизм, полупроводниковые, каталитические и другие), так и в специфических особенностях процессов, приводящих к образованию этих полимеров.

Как будет показано ниже, управление эффективностью сопряжения имеет первостепенное значение не только с точки зрения глубокого понимания природы явления, но и как средство управления в желаемом направлении электрическими, магнитными, механическими, термическими и другими свойствами ПСС.

Химии ПСС и особенностям их свойств посвящен ряд оригинальных и обзорных статей и монографий [1–9]. Однако некоторые аспекты рассматриваемой области не получили в литературе должного освещения и акцента. Это обстоятельство и явилось основанием для написания настоящей статьи, в которой авторы сделали попытку проанализировать состояние области химии и физикохимии ПСС, как самостоятельного направления науки о полимерах, и высказать некоторые соображения о путях ее дальнейшего развития.

Что же касается свойств конкретных полимерных материалов, а также методов их получения, то указанные вопросы будут освещены лишь в той мере, в какой это необходимо для решения основной задачи. Кроме того, в статье специально не рассматриваются полупроводниковые свойства ПСС, которые с достаточной полнотой освещены в специальных монографиях [10–13].

В статье рассмотрены специфические особенности процессов образования ПСС и новые методы раскрытия связей C=C; факторы, определяющие эффективность сопряжения и влияние их на свойства ПСС; явления передачи энергии электронного возбуждения в ПСС; некоторые специфические свойства ПСС, и в том числе каталитические и фотосенсибилизирующие.

**Специфические особенности полимеризационных процессов образования ПСС и разработка новых методов раскрытия связей C=C.** Как известно, для создания ПСС могут быть использованы полимеризационные и поликонденсационные процессы, а также превращения в цепях готовых макромолекул.

Остановимся на рассмотрении некоторых специфических особенностей полимеризационных процессов, приводящих к возникновению ПСС. Эти особенности мы изучали на примерах реакций полимеризации ацетилена и дифенилацетилена с использованием катализаторов ионно-координационного типа, образующихся при взаимодействии ацетилацетоната ванадия с AlEt<sub>3</sub> [14, 15], термической и радиационной полимеризации пропиоловой

\* Поскольку специфические свойства ПСС обусловлены перекрыванием орбиталей π-электронов кратных связей, а последнее максимально при копланарном расположении звеньев полиеновой цепи, то нарушение копланарности системы должно приводить к утрате полимером специфических для ПСС свойств.

В связи с этим для характеристики степени делокализации π-электронов, а следовательно, и для понимания специфических для ПСС явлений целесообразно внести понятие об «эффективности сопряжения», которое показывает, какому количеству копланарных, т. е. идеально сопряженных фрагментов структуры, соответствует (согласно, например, спектрам поглощения или люминесценции) длина блока сопряжения в реальном полимере. В частности, поскольку энергия сопряжения пропорциональна  $\cos^2 \alpha$ , где  $\alpha$  – угол отклонения фрагментов цепи от копланарности, то при ортогональном расположении блоков сопряжения последние должны вести себя как независимые фрагменты. Поэтому для химии и физикохимии ПСС изучение вопросов, связанных с выяснением того, какие факторы вызывают нарушение копланарности основной полиеновой цепи и в какой мере это сказывается на свойствах полимеров имеют фундаментальное значение.

кислоты и ее солей [16–19], свободноионной полимеризации фенилацетилена [20–22], а также на примере полимеризации диметилпропаргиламина, протекающей за счет раскрытия связи  $C=C$  при донорно-акцепторном взаимодействии последнего с органическими акцепторами электрона [23, 24]. Эти примеры являются типичными для полимеризационных процессов, приводящих к образованию ПСС.

Детальное исследование кинетики полимеризации ацетилена, дифенилдиацетилена на указанной выше каталитической системе и радиационной полимеризации пропиоловой кислоты позволило прийти к заключению о понижении реакционной способности активного центра в процессе роста полимерной цепи. Это является одной из наиболее характерных особенностей полимеризационных процессов, протекающих с образованием ПСС.

Мономолекулярный обрыв кинетической цепи может быть обусловлен делокализацией неспаренного электрона по цепи сопряжения при радиальной полимеризации и конкуренцией образующейся полисопряженной системы с мономером за поставление  $\pi$ -электронов на  $d$ -орбитали переходного металла при ионно-координационном процессе. Не исключено также, что дезактивация активного центра в этом случае является следствием взаимодействия последнего с уже образовавшейся системой сопряженных связей других молекул, т. е. при достаточно высоких концентрациях и степенях конверсии в процесс дезактивации существенный вклад может вносить и бимолекулярный обрыв. Иными словами, полимеризационные процессы этого типа протекают с гибелью активного центра за счет взаимодействия с системой сопряжения. Все это является причиной низкой молекулярной массы образующихся ПСС, на что обращали внимание все исследователи, работавшие в этой области. Возникает вопрос, в какой мере указанное явление характерно для свободноионного процесса. Этот вопрос изучали на примере ионной полимеризации фенилацетилена [20–22], инициируемой  $BuLi$ , в гексаметиленфосфортиамиде (гексаметапола).

Детальное изучение кинетики этого процесса показало, что реакция протекает на «живых» центрах, т. е. процесс проходит без дезактивации свободного аниона, связанного с сопряженной системой. Тем не менее, несмотря на наличие «живого» активного центра, способного к присоединению мономера, полимеризация прекращается, несмотря на то, что в реакционной среде остается до 10–15% непрореагировавшего мономера. Однако при введении в реакционную смесь дополнительного количества мономера последний вступает в реакцию полимеризации до тех пор, пока соотношение полимер — мономер в реакционной среде вновь не достигает величины примерно 85 : 15. Указанное явление обусловлено не полимеризационно-деполимеризационным равновесием, так как повышение температуры вызывает смещение этого равновесия в сторону образования полимера. Аналогичные результаты получены и в работе [25].

Рассмотренные экспериментальные данные дают основание предполагать, что в этом случае имеет место взаимодействие образовавшейся ПСС с непрореагировавшим мономером, сопровождающееся дезактивацией последнего. Природа этого взаимодействия требует дальнейшего изучения.

Как известно, повышение реакционной способности мономера в ряде случаев достигается в результате донорно-акцепторного взаимодействия мономера с соответствующими реагентами. Эти явления подробно исследованы, в частности, на примерах полимеризации ряда гетероциклов [26, 27].

Естественно, возникает вопрос, в какой мере указанный принцип может быть использован для активации раскрытия связи  $C=C$  с получением ПСС?

Возможности осуществления такого процесса [23, 24] были изучены на примере полимеризации диэтилпропаргиламина (ДЭПА), который обычными методами не полимеризуется. Оказалось, что в результате донорно-акцепторного взаимодействия с такими акцепторами электронов как тетрацянэтилен, тринитробензол и др. этот мономер образует комплексы

с переносом заряда (КПЗ), которые способны к спонтанной полимеризации ( $40\text{--}60^\circ$ ) в отсутствие какого-либо инициатора. Детальное изучение процесса комплексообразования, а также самой реакции полимеризации позволило установить, что при взаимодействии ДЭПА с акцепторами электронов образуется комплекс переменного состава (преимущественно 1 : 1). При этом происходит образование как комплекса с частичным, так и с полным переносом заряда. Доля последнего зависит от средства к электрону акцептора. Однако даже для такого сильного акцептора, как тетрацианэтилен, содержание КПЗ с полным переносом электрона не превышает, судя по спектрам ЭПР, 1–2% от общего количества комплекса. Со слабыми акцепторами (динитробензол) образуется КПЗ с частичным переносом заряда.

Полимеризация комплексов ДЭПА с акцепторами электронов может быть осуществлена и фотохимически. Изучение указанного процесса показало, что введение радикальных инициаторов не оказывается на скорости полимеризации, а катионные — ускоряют процесс. В полимеризацию вовлекается комплекс состава 1 : 1 как с частичным, так и с полным переносом заряда, так как выход полимера в десятки раз превышает содержание КПЗ с полным переносом. Поскольку скорость процесса (при использовании различных акцепторов) коррелирует с содержанием КПЗ с полным переносом, то есть основание полагать, что именно последний является инициатором полимеризации. Следовательно, процесс в целом инициируется катионной функцией ион-радикального инициатора, в качестве которого выступает КПЗ с полным переносом заряда.

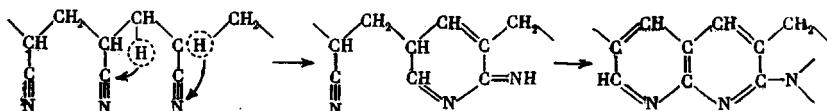
По-видимому, донорно-акцепторное инициирование полимеризации по связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  с возникновением ПСС имеет общее значение и может быть распространено и на другие мономеры.

О процессах полимераналогичных превращений, приводящих к образованию ПСС. В литературе широко освещены полимераналогичные превращения в цепях полимеров, приводящие к образованию ПСС. Такого рода реакции находят и практическое использование. Так, для получения ПСС была осуществлена термическая дегидратация поливинилового спирта [28–30], поливинилацетата [31]. Для этих же целей использовали радиационное [32] и комбинированное радиационно-термическое воздействие [33–36] на ПЭ, ПВХ, ПММА, ПВА и ряд других полимеров. Показано, например, что центрами, инициирующими процесс цепного дегидрохлорирования ПВХ, служат двойные связи, возникающие в полимере на первых стадиях процесса [37].

Перечисленные полимераналогичные превращения можно рассматривать как «внутримолекулярные конденсационные реакции», поскольку они сопровождаются образованием новых связей с выделением низкомолекулярных продуктов. С другой стороны, для создания ПСС возможны и полимераналогичные превращения, носящие характер «внутримолекулярных полимеризационных» реакций. Примером такого типа процессов является термическая и химическая циклизация ПАН и полиметакрилонитрила. Подобные превращения осуществлены и на модельных соединениях [38, 39]. Специфические особенности полимераналогичных превращений, сопровождающихся возникновением ПСС, вытекают из того, что, с одной стороны, для их образования необходимы известные конформационные изменения полимерной цепи, допускающие образование копланарных блоков, с другой — взаимное расположение участвующих в реакции боковых групп определяет как кинетику, так и термодинамику процесса. Наряду с этим на протекание процесса в целом оказывают существенное влияние внутри- и межмолекулярные взаимодействия, такие как ассоциация, автокаталит, передача энергии, донорно-акцепторное взаимодействие и др. Эти вопросы исследованы авторами работ [1, 40–54] на примере термического превращения ПАН.

Полученные экспериментальные данные, по нашему мнению, имеют общее значение для химии ПСС и поэтому остановимся на них подробнее.

При термическом превращении в ИК-спектрах ПАН появляется и возрастает по интенсивности полоса  $1600\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая об образовании системы сопряженных связей C=N. Вследствие расходования групп C≡N понижается интенсивность полосы в области  $2240\text{ см}^{-1}$ . Инициирующей стадией является образование метилениминных групп вследствие миграции третичного атома водорода, о чем свидетельствует поглощение в области  $3200-3400\text{ см}^{-1}$ , ответственное за валентные колебания водорода в группе C=N—H [43-47]. Наряду с этим появляется поглощение в электронных спектрах, обусловленное образованием ПСС [44]. Процесс в целом протекает по схеме



Доказательством протекания процессов циклизации в цепях полимера с возрастанием жесткости последних являются как вязкостные характеристики растворов, так и характер температурной зависимости второго момента  $\Delta H^2$  в спектрах ЯМР полимеров [40, 41]. Рассматриваемая реакция, как указано выше, по существу представляет собой процесс полимеризации нитрильных групп, связанных с полиолефиновой цепью. В известном смысле этот процесс можно рассматривать как своего рода «матричную» полимеризацию боковых групп, роль матрицы в которой выполняет основная полимерная цепь. Этим определяется как кинетика процесса в целом, так и структура образующихся продуктов. Действительно, рассмотрение молекулярных моделей [48] свидетельствует о том, что взаимное расположение нитрильных групп в изотактических последовательностях ПАН более благоприятно для протекания внутримолекулярного процесса циклизации с образованием ПСС, чем в синдиотактических.

Для оценки процесса нарастания длины эффективного сопряжения по мере протекания реакций в цепи ПАН полезная информация может быть получена при изучении спектров люминесценции на ранних стадиях процесса [55, 56]. В спектрах люминесценции исходного ПАН представлена полоса при  $440\text{ нм}$ , обусловленная наличием в полимере хромофорных групп типа  $\beta$ -кетонитрильных. При нагревании ПАН до  $150-200^\circ$  через 1–2 мин. появляется полоса с максимумом при  $400\text{ нм}$ , обусловленная образованием системы сопряженных связей. По мере протекания процесса циклизации максимум этой полосы смещается в длинноволновую область, что характеризует увеличение длины цепи эффективного сопряжения. Осуществление процесса превращения ПАН в растворе не меняет характера указанных закономерностей.

Оказывается, что как конфигурация [48–51] (изо- и синдиотактические последовательности звеньев), так и конформация полимерной цепи играют существенную роль в кинетике термического превращения ПАН. Так, термическое превращение в ориентированных пленках ПАН приводит как к ускорению процесса образования ПСС, так и к повышению эффективности сопряжения. В этой связи следует обратить внимание на результаты воздействия ИК-облучения на ПАН [40, 52, 53]. В общих чертах при ИК-облучении процесс образования сопряженных связей C=N протекает аналогично тому, как это имеет место и при термическом воздействии. И в этом случае инициирующей стадией является образование групп C=N—H за счет миграции атома водорода от CH<sub>3</sub> к группам C≡N. Однако при ИК-воздействии не происходит образования связей C=C [52]. Накопление двойных связей и увеличение длины эффективного сопряжения сопровождается возрастанием поглощения в ИК-спектре. Это в свою очередь приводит к резкому возрастанию скорости реакции. Таким образом, процесс превращения ПАН под действием ИК-облучения в целом протекает со значительным самоускорением. Облучение одноосноориентированных

пленок ПАН сопровождается получением полимера с четко выраженной анизотропией оптических свойств и, в частности, дихроизмом в видимой области спектра [52, 53].

Рассмотренные выше экспериментальные данные позволяют сделать заключение о том, что путем изменения конформации макромолекул образование ПСС может быть направлено преимущественно вдоль основной цепи. В этом, в частности, проявляется «матричный» характер рассматриваемого процесса. Это же дает возможность создать ПСС, характеризующихся анизотропией оптических и электрических свойств.

**Влияние различных факторов на эффективность сопряжения в ПСС.** Как указано выше, эффективность сопряжения в ПСС определяется степенью перекрывания волновых функций π-электронов и должна зависеть поэтому от конформации полиеновой цепи. Можно полагать, что конфигурация отдельных фрагментов может проявляться в основном лишь в той степени, в какой этот фактор сказывается на конформации блоков сопряжения. В ПСС эффективное сопряжение охватывает всегда значительно меньшие последовательности звеньев, чем можно было бы ожидать, исходя из молекулярной массы полимера.

Соответствующие расчеты показывают, что при достижении копланарных блоков сопряжения длины 35–40 звеньев копланарное вступление следующих звеньев в цепь ПСС становится энергетически менее выгодным, чем образование нового, не сопряженного с предыдущим блоком сопряженных связей. Это обусловлено тем, что при большей длине тепловые колебания ядерного каркаса достаточны для вывода системы из копланарности. Однако из-за стерических препятствий для копланарного расположения полиеновой цепи (обусловленных, в частности, взаимодействием боковых заместителей), а также вследствие межмолекулярного взаимодействия в твердой фазе и ассоциации макромолекул в растворе длина блока эффективного сопряжения в реальных полимерах всегда значительно меньше и не превышает обычно 10–12 звеньев. Поэтому макромолекулу ПСС схематически следует рассматривать либо как состоящую из взаимно некопланарных блоков, каждый из которых в свою очередь состоит из копланарно расположенных звеньев, либо как спиралевидную структуру, в которой плоскости C=C двойных связей каждого звена смещены друг относительно друга.

Поскольку при идентичности химической структуры и равенстве молекулярной массы полимеры могут отличаться по длине и характеру распределения блоков сопряжения и поскольку эти различия проявляются в комплексе химических и физико-химических свойств полимеров, то можно говорить о наличии у ПСС изомерии, характерной именно для этого класса макромолекул [1, 40]. Причем в зависимости от условий формирования твердой фазы, а также и от степени диссоциации полисопряженных полиэлектролитов в растворе распределение блоков по эффективности сопряжения может претерпевать существенные изменения. Эти явления изучены, в частности, на примере полипропиоловой кислоты [1, 40].

Переход ПСС из растворов в твердое состояние может сопровождаться возникновением водородных и ионных связей, образованием ассоциатов, кристаллических областей, состояний с переносом заряда и рядом других явлений. Этим эффектам сопутствуют и определенные конформационные превращения в макромолекулах. Фундаментальное значение для химии и физикохимии ПСС имеет решение вопроса в том, в какой мере эти явления оказывают влияние на эффективность сопряжения и как они сказываются на комплексе свойств полимера.

Так, нами на примере полибарийпропиолатов показано [16–19, 40], что в зависимости от преобладания в последних внутри- или межмолекулярных ионных связей эффективность сопряжения может значительно изменяться. В частности, установлено, что формирование твердой фазы полимером *транс*-трансоидной конформации сопровождается большим

возрастанием эффективности сопряжения, чем в случае транс-циклоидного изомера. У полимеров, содержащих гетероатомы в основной цепи или в боковых заместителях, изменение эффективности сопряжения при формировании твердой фазы обусловлено также и возможностью образования в твердом состоянии КПЗ, связанного с *n-l*-переходами [57].

В соответствии с развитыми нами представлениями возникновение в ПСС кристаллических образований также может сопровождаться изменениями эффективности сопряжения. Анализ свойств большого количества полимеров с системой сопряжения, относящихся в основном к полиазинам и полициклическим основаниям, убедительно показывает, что такие типичные для ПСС свойства, как парамагнетизм, поглощение в электронных спектрах и другие, в значительно большей степени выражены у аморфных полимеров с системой сопряжения, чем у кристаллических [58]. В химическом отношении эти различия проявляются, в частности, в большей склонности аморфных полимеров к образованию КПЗ с акцепторами электронов. Для непосредственного выявления влияния кристалличности на эффективность сопряжения было осуществлено получение серии полиазинов путем поликонденсации тиадизина с различными парами диальдегидов и дикетонов (каждый из которых в отдельности образует кристаллический полиазин, эффективность сопряжения в котором благодаря этому низка). Оказалось, что образующиеся при этом полимеры глубоко окрашены, содержат  $10^{17}$ — $10^{18}$  парамагнитных центров (ПМЦ) на грамм, образуют электропроводящие КПЗ с акцепторами электронов, их ИК-спектры отличаются высоким уровнем фона. Иными словами, подобного типа аморфные сополимеры проявляют комплекс свойств ПСС, характеризующихся высокой эффективностью сопряжения. Таким образом, на основе управления процессами образования кристаллических структур в полимере открывается еще одна возможность целенаправленного изменения эффективности сопряжения в ПСС.

В процессе изучения влияния различных факторов на эффективность сопряжения в ПСС нами было обнаружено интересное явление, названное «эффектом разделения блоков сопряжения» [59, 60]. Сущность этого эффекта заключается в том, что блоки сопряжения, разделенные насыщенными участками (в привитых и блок-сополимерах), в большей степени проявляют типичные для ПСС свойства, чем полимеры, целиком состоящие из полисопряженных фрагментов. Наиболее детально указанный эффект был изучен на примерах сополимеров бутадиена с фенилацетиленом и продуктах прививки акрилонитрила на сополимер этилена с пропиленом (СКЭП), подвергнутых соответствующим термическим превращениям.

Заметим, что помимо увеличения эффективности сопряжения в указанных выше привитых сополимерах наблюдается характерное изменение термомеханических свойств. По мере образования ПСС в боковых блоках расширяется область высокоэластичного состояния. Подобные полимеры могут быть отнесены к материалам, обладающим свойствами термоэластопластов, межмолекулярная физическая спивка в которых осуществляется за счет типичного для ПСС межмолекулярного взаимодействия боковых блоков.

Причина наличия в полимерах с системой сопряжения «эффекта разделения блоков сопряжения» в настоящее время полностью не выяснена. Мы исходим из предположения, что межмолекулярные взаимодействия ПСС вызывают взаимные «искажения» блоков сопряжения, препятствующие проявлению последними максимально возможной для них эффективности сопряжения. При разделении же блоков сопряжения улучшаются условия для сохранения этими блоками коллинейности. Иными словами, изолированные блоки сопряжения обладают большей потенциальной способностью к проявлению эффективного сопряжения. С этой точки зрения описанное нами выше понижение эффективности сопряжения, обусловленное кристалличностью, является, возможно, лишь частным случаем общей тенденции.

Использование эффекта «разделения блоков сопряжения» представляет собой еще один путь для управления эффективностью сопряжения ПСС.

**О передаче энергии электронного возбуждения в ПСС и особенностях их химических превращений.** Особенности электронной структуры ПСС находят выражение как в специфике процессов передачи энергии в таких полимерах, так и в характере протекающих в них фотохимических превращений. Для выяснения этих особенностей существенное значение имеет изучение люминесценции ПСС.

На примере полипропиоловой кислоты было установлено наличие селективных спектров флуоресценции при неселективном поглощении [61]. Для объяснения этого явления предложена схема, согласно которой в ПСС имеет место перенос энергии с возбужденных уровней одних участков сопряжения на более низкие уровни других с последующим высвечиванием последних. Поэтому положение максимума в спектрах флуоресценции отражает наличие в системе участков сопряжения с наиболее низким значением возбужденных состояний, т. е. характеризующихся наивысшей эффективностью сопряжения. Отсюда возникает реальная возможность оценки относительной эффективности сопряжения какой-либо системы путем определения характера смещения спектров люминесценции последней при введении в ее раствор серии люминесцирующих добавок [57].

По характеру зависимости спектров излучения от длины волн возбуждающего света ПСС различной химической структуры ведут себя по-разному. Так, в то время, как спектры флуоресценции растворов дегидрированного полиаценафтилена (ДПАЦН) практически не зависят от длины волны возбуждающего света (в пределах 304–436 нм), для ряда ПСС, таких как полипропиоловая кислота, полисопряженные полиамины, продукты термического превращения ПАН происходит существенное смещение максимума в спектрах флуоресценции в длинноволновую область по мере увеличения длины волны возбуждающего света, т. е. явление так называемой батахромной люминесценции. Причина указанного явления пока не ясна, и этот вопрос требует дальнейшего изучения. Возможно, это связано с характером распределения длины блоков эффективного сопряжения в полимерах.

Показано, что эффективность тушения флуоресценции акцепторами электронов возрастает симбатно с повышением сродства к электрону тушителя. Это обстоятельство заставляет прийти к заключению о связи процесса тушения с переносом электрона. Симбатно возрастанию сродства к электрону указанных выше акцепторов возрастает эффективность тушения и фосфоресценции. Константы тушения фосфоресценции на два порядка ниже, чем константы тушения флуоресценции. Это свидетельствует о том, что электроноакцепторы являются более эффективными тушителями синглетных состояний ПСС, чем триплетных. Сопоставление спектров люминесценции со спектрами поглощения приводит к заключению, что процесс тушения в ПСС носит как статический, так и динамический характер [62–64]. Исследование процессов тушения флуоресценции ПСС донорами электронов, в качестве которых использовали NN-диметиланилин, триэтиламин и аминостирол, показывает, что константа тушения как синглетных, так и триплетных состояний возрастает симбатно потенциальному ионизации доноров. Вообще же доноры электронов являются значительно менее эффективными тушителями возбужденных состояний в ПСС, чем акцепторы. Одной из причин этого, по-видимому, является то обстоятельство, что в случае тушения донорами исключен диполь-дипольный механизм передачи возбуждения, поскольку спектры поглощения изученных нами ПСС и использованных доноров электронов не перекрываются. Другой причиной может быть и то, что ПСС в большей степени проявляют донорные свойства, чем акцепторные, благодаря чему уменьшается эффективность статической дезактивации возбужденных состояний, обусловленной образованием ассоциатов ПСС с донорами.

Рассмотренный выше эффект разделения блоков сопряжения проявляется и при действии тушителей. В частности, при использовании в качестве тушителя тринитробензола, концентрации последнего  $1 \cdot 10^{-3}$  моль оказывается вполне достаточно для полного тушения флуоресценции раствора дегидрированного полиаценафтилена (7% двойных связей), т. е. полимера, в котором блоки сопряжения разделены насыщенными участками (время жизни возбужденного состояния  $\tau = 2,5 \cdot 10^{-9}$  сек.) и вызывает лишь незначительное тушение флуоресценции раствора полифенилацетилена ( $\tau = 9,0 \cdot 10^{-8}$  сек.) при примерно равной в обоих полимерах общей концентрации хромоформных групп.

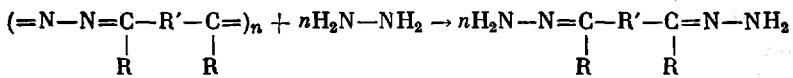
Исследование спектров флуоресценции и фосфорасценции полипропиоловой кислоты, полифенилацетилена и полиаценафтилена привело к заключению, что процессы внутримолекулярной передачи энергии в значительной степени определяются характером и длиной разделяющих блоков сопряжения насыщенных участков.

Рассмотренные выше особенности передачи энергии ПСС имеют существенное значение для оценки возможностей протекания ряда фотохимических процессов и для понимания некоторых других специфических явлений в ПСС и их химических особенностей.

Примером взаимодействия ПСС с электрофильтыми реагентами могут служить реакции их окисления и галогенирования. Окисление полиацетилена приводит к разрушению системы сопряжения, сопровождается появлением в макромолекуле карбонильных и эфирных групп и аморфизацией полимера [15].

Хлорирование полиацетилена при комнатной температуре также приводит практически к полному разрушению системы сопряжения (хлорированный белый полимер содержал до 65% хлора).

Моделью для изучения реакций ПСС, содержащих связи  $C=N$ , с нуклеофильными реагентами может служить гидразинолиз (с помощью гидразина и фенилгидразина) полиазинов, полишиффовых оснований и некоторых других полимеров. Присоединение гидразина (а также фенилгидразина) к подобным полимерам протекает с разрывом связей  $C=N$ . Деструктивный гидразинолиз имеет важное значение для установления структуры основной цепи ПСС, поскольку продукты реакции легко подвергаются идентификации [1, 40, 65–67]. Характерная особенность этой реакции заключается в том, что связи  $C=C$  не подвергаются гидразинолизу. В общем виде процесс деструктивного гидразинолиза можно представить следующей схемой:



Глубина протекания указанной реакции в значительной степени определяется как структурой полимера (в частности кристалличностью), так и условиями проведения процесса. Так, введение в раствор гидразина 10–15% ДМФ позволяет для многих полимеров осуществить этот процесс количественно. Сам факт вовлечения в деструктивный гидразинолиз полиазинов, полишиффовых оснований, полинитрилов, продуктов термического превращения ПАН, шаацианогена, полихинолинов и полипиридинов дает основание рассматривать указанную реакцию как общую для этого класса полимеров.

Гидразинолиз, по-видимому, аналогично озонолизу может получить практическое использование в качестве аналитического метода установления структуры ПСС, содержащих связи  $C=N$ .

Одним из важнейших свойств ПСС, определяемых особенностями их электронной структуры, является повышенная термическая стабильность. Этому вопросу посвящено большое количество исследований [1, 40, 49, 68].

Термическая деструкция ПСС отличается рядом особенностей, к кото-

рым прежде всего следует отнести их самостабилизацию, выражающуюся в «ступенчатом» характере кинетических кривых весовых потерь.

Этот эффект обусловлен стабилизацией в процессе термического превращения системы сопряжения и образованием сплитых структур. Характер протекания пиролиза ПСС существенно зависит и от природы полимера. Так, продукты термической деструкции полипираффовых оснований с системой сопряженных связей характеризуются повышенным содержанием азота в полимере [40, 1, 69, 70]. Замена в полимерах этого класса алифатических фрагментов в основной цепи на ароматические сопровождается повышением общей термостойкости. Этот же эффект наблюдается при замене фениленовых фрагментов на остатки пиридина. В тех случаях, когда полипираффовые основания характеризуются высокой кристалличностью, аморфизация происходит лишь на глубоких стадиях деструкции.

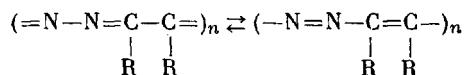
Существенно по иному протекает деструкция полиазинов [1, 40, 65]. Наличие связанных друг с другом атомов азота предопределяет то обстоятельство, что процесс термической деструкции этих полимеров всегда сопровождается потерей азота.

По характеру протекания процесса термической деструкции полиазины могут быть разделены на три группы: к первой группе следует отнести полиазины с непрерывной системой сопряженных связей в основной цепи. Деструкция полимеров этого типа характеризуется скачкообразным протеканием процесса, так что в сравнительно узком интервале температур ( $20$ – $30^\circ$ ) потери веса достигают в некоторых случаях  $50\%$ , дальнейшее же нагревание вплоть до температур  $550$ – $570^\circ$  сопровождается постепенной и сравнительной умеренной убылью в весе. Термическая деструкция полиазинов этого типа, сопровождающаяся практически полным выделением  $N_2$  из полимера, протекает со значительными экзотермическими эффектами.

Существенно по иному ведут себя при термическом воздействии полиазины, участки сопряжения в которых разделены гетероатомами (O, S, N). Термическая деструкция полиазинов этого типа происходит постепенно и начинается при сравнительно высоких температурах ( $300$ – $350^\circ$ ). Таким образом, на примере полиазинов мы встречаемся со случаем, когда прерывание сопряжения не только не сопровождается понижением термостойкости, а наоборот, приводит к заметному ее возрастанию.

Скачкообразный характер пиролиза полиазинов с непрерывающейся цепью сопряжений, а также и преобладающее содержание в газообразных продуктах деструкции молекулярного азота ( $65$ – $70\%$ ) приводят к заключению, что термодеструкция этих полимеров протекает аналогично деструкции азосоединений.

Наблюдаемые факты, по-видимому, связаны с возможностью образования азоформы вследствие реализации азо-азинового тautомерного превращения



В случае прерывания сопряжения гетероатомами исключается возможность такого рода тautомерных превращений, что приводит к повышению термостабильности ПСС.

В тех случаях, когда полимерные участки сопряжения разделены алифатическими блоками, термическая стабильность ПСС определяется термостойкостью этих блоков. Процесс деструкции протекает постепенно и не сопровождается сколько-нибудь существенными тепловыми эффектами. Рассмотрим процесс термического превращения продуктов циклизации ПАН.

Пиролиз продуктов термического превращения ПАН затрагивает прежде всего незациклизованные участки, причем блоки сопряжения оказывают катализитическое действие на протекание указанного процесса. Нами показано [42, 71], что такое катализитическое воздействие носит преимущественно

внутримолекулярный характер. В связи с этим углубление степени циклизации, с одной стороны, сопровождается повышением общей термостойкости полимера (что выражается в понижении количества летучих), а с другой — процесс деструкции протекает с тем меньшей эффективной энергией активации, чем большим содержанием блоков сопряжения характеризуется полимер.

Сопоставление периода индукции процесса деструкции незациклизованных фрагментов ПАН с эффективностью сопряжения в блоках полисопряжения показывает, что величина периода индукции уменьшается по мере возрастания эффективности сопряжения независимо от того, каким путем эта циклизация осуществлена, и не зависит от того, какова степень стереорегулярности исходного полимера. В частности, когда  $\lambda_{\max}$  в спектрах люминесценции достигает 600–610 нм, деструкция продуктов циклизации ПАН (независимо от происхождения последних) протекает без индукционного периода.

На основании полученных нами данных можно прийти к заключению, что существует некоторое вполне определенное, так сказать, «критическое» значение длины эффективного сопряжения, катализирующее термическую деструкцию ПАН, которое не зависит ни от микротактичности последнего, ни от предыстории образца.

На примере полипропиоловой кислоты (ППК) и ряде ее сополимеров было изучено влияние эффективности сопряжения в основной цепи ПСС на реакционную способность боковых функциональных групп [72–74].

Изучение кинетики процессов декарбоксилирования ППК показало, что они протекают при более низких температурах (145°), чем в полиакриловой кислоте (200°), являющейся гидрированным аналогом ППК.  $E_{\text{eff}}$  процесса декарбоксилирования ППК, равная 5–10 ккал/моль, также значительно ниже этой величины для полиакриловой кислоты (44 ккал/моль). Причем ППК *транс*-трансoidной конфигурации характеризуется  $E_{\text{eff}}$  процесса декарбоксилирования, равной 5 ккал/моль; в то время как для полимера с преимущественно *цис*-трансoidной или *транс*-*цисс*oidной конфигурацией полиеновой цепи эта величина вдвое выше. Приведенные результаты согласуются с тем обстоятельством, что в твердом состоянии ППК *транс*-трансoidной конфигурации имеет согласно спектрам люминесценции большую эффективность сопряжения [19, 61].

Наряду с декарбоксилированием при нагревании ППК протекает и ее дегидратация. Изучение декарбоксилирования сополимеров акриловой и пропиоловой кислот, характеризующихся блочной структурой, привело к обнаруживанию двух интересных явлений [72–74]. Во-первых, указанные сополимеры легче подвергаются декарбоксилированию, чем любой из гомополимеров и, во-вторых, декарбоксилирование затрагивает звенья акриловой кислоты при температурах, при которых гомополимеры последней вообще не декарбоксилируются. Наблюдаемые и здесь факты, на наш взгляд, объясняются с позиций эффекта разделения блоков сопряжения в ПСС. Декарбоксилированию в сравнительно мягких условиях (150–170°) подвергаются, по всей вероятности, фрагменты акриловой кислоты, находящиеся на стыке блоков. Изучение декарбоксилирования сополимеров акриловой кислоты с фенилацетиленом различного состава показывает, что реакционная способность карбоксильных групп в этой реакции увеличивается по мере возрастания содержания сопряженных двойных связей в цепи.

Исследование влияния полисопряжения и конфигурации полиеновой цепи на диссоционное равновесие полисопряженных полиэлектролитов, к которым относится ППК, показало, что конфигурация цепи оказывает существенное влияние и на значение констант диссоциации [75].

**Донорно-акцепторные взаимодействия в полисопряженных системах и их фотосенсибилизирующие и каталитические свойства.** На примере полипропиоловой кислоты было показано, что фотоинициируемое окисление НСС этого типа сопровождается разрушением системы сопряжения. При

воздействии «белого» света на начальном этапе происходит разрушение более длинных блоков сопряжения и накопление более коротких. Напротив, окисление под действием УФ-облучения приводит к разрушению как длинных, так и коротких участков сопряжения [19, 76].

Реакция фотоинициируемого восстановления полифенилена триэтиламином [57] при освещении светом с длиной волны 365 нм протекает с квантовым выходом (в метаноле) 0,025. Повышение полярности растворителя (ДМФ) сопровождается повышением квантового выхода (0,056). Данные, полученные методом ЭПР, а также импульсного возбуждения, свидетельствуют о протекании реакции с участием ион-радикалов. В отсутствие восстановителя полифенилен в растворе в неполярных растворителях подвергается фотодеструкции. Высказано предположение о том, что указанный процесс протекает по двухфотонному механизму. Фотодеструкция полифенилена идет через триплетное состояние, поскольку введение добавок с энергией триплетного состояния выше и ниже  $E_t$  полифенилена (40 ккал/моль) приводит соответственно к повышению скорости деструкции или ее понижению [77]. В качестве таких добавок использовали кислород ( $E_t=23$  ккал/моль), хлоранил ( $E_t=70$  ккал/моль) и др.

На примере полипропиоловой кислоты изучали также фотохимические реакции ПСС с такими диенофилами, как малеиновый ангидрид, тетрацианэтilen и стирол. Эта фотохимическая реакция, протекающая по типу реакции Дильса — Альдера, сопровождается разрушением системы сопряжения и образованием слабоокрашенных аддуктов [77]. Наряду с реакцией циклоприсоединения протекает и фотодеструкция как ППК, так и ее аддуктов. Реакции циклоприсоединения всегда предшествует образование донорно-акцепторного комплекса ПСС с диенофилом.

Сопоставление скоростей реакций циклоприсоединения малеинового ангидрида, тетрацианэтilenа и стирола к ППК показывает, что последняя, несмотря на наличие электроотрицательных групп, ведет себя в этих реакциях не как «бедная электронами» диеновая система. Это обстоятельство при учете состава побочных продуктов, (свидетельствующих о протекании декарбоксилирования ППК), приводит к заключению о том, что циклоприсоединение диенофилов протекает в основном к предварительно декарбоксилированным полиеновым участкам *цикло*-трансоидной структуры [78]. Это находится в соответствии с тем фактом, что ППК преимущественно *транс*-трансоидной конфигурации взаимодействует с указанными диенофилами со значительно меньшей скоростью, и предельные количества присоединенного диенофила к ППК этой структуры также значительно ниже.

В результате взаимодействия ПСС с акцепторами и донорами электронов образуются молекулярные комплексы с частичным и полным переносом заряда (КПЗ). Детальному исследованию подвергали КПЗ, образующиеся при взаимодействии полишиффовых оснований, полиазинов, продуктов термического превращения ПАН и ряд других ПСС с акцепторами электронов [48, 51, 53, 79, 80].

Было показано, что освещением в полосе переноса практически весь молекулярный комплекс может быть переведен в состояние с полным переносом. Кинетика спада концентрации возникших при освещении ПМЦ для различных ПСС существенно различна. Так, для полишиффовых оснований она хорошо описывается уравнением:  $\Delta I = \Delta I_{\max} / (1 + \alpha t)$ , где  $\Delta I$  — концентрация ПМЦ инициируемых облучением в текущий момент времени  $t$ ;  $\Delta I_{\max}$  — максимальная обусловленная освещением концентрация ПМЦ,  $\alpha = \text{const}$ , в то же время в молекулярных комплексах продуктов термического превращения ПАН концентрация фотоинициируемых ПМЦ остается неизменной в течение многих месяцев. По-видимому, структура продуктов термического превращения ПАН благоприятствует возникновению локальных состояний (ловушек), глубина которых существенно выше энергии теплового движения  $kT$ , чем и обусловлена стабильность фотоиндуцированных состояний с полным переносом.

На примере КПЗ, образованных кристаллическими полишифовыми основаниями (рентгенографически) показано, что образование молекулярных комплексов сопровождается увеличением межплоскостных расстояний, а в ряде случаев и полной аморфизацией.

На примере продуктов термического превращения ПАН изучено влияние стереорегулярности исходного полимера на свойства КПЗ. При одинаковых степенях превращения концентрация состояний с полным переносом заряда в комплексах с  $\text{Br}_2$  в ПСС, полученной на основе ПАН, характеризующегося повышенным содержанием изотактических последовательностей, на два порядка превышает таковую для полимера, полученного на основе нестереорегулярного ПАН. Наконец, от стереорегулярности исходного ПАН зависит и склонность КПЗ на его основе к образованию фотоиндуцированных состояний с полным переносом заряда.

Как известно, низкомолекулярные полупроводники, и в частности фталоцианины, обладают фотосенсибилизирующими свойствами. Фотосенсибилизирующая активность этих веществ наиболее детально изучена в реакции окисления аскорбиновой кислоты.

Учитывая наличие полупроводниковых свойств у ПСС, можно было ожидать, что этим веществам, являющимся на воздухе полупроводниками *p*-типа, будет присуща фотосенсибилизирующая активность. Мы показали [40, 81], что такие ПСС, как продукты термического превращения ПАН, полиазины, полишифовы основания, соли ППК, полихинолин действительно являются активными фотосенсибилизаторами процесса окисления аскорбиновой кислоты кислородом.

С другой стороны, для ряда ПСС был обнаружен эффект, который можно назвать фотоингибирированием процесса катализитического окисления. Действительно, для полипропионитрила, являющегося в темноте катализатором окисления аскорбиновой кислоты, характерно подавление катализитической активности при освещении.

Аналогичное явление характерно для полиацетонитрила и поли-*n*-цианогена. По-видимому, указанное явление обусловлено имеющей место у этих полимеров фотодесорбцией, отмеченной и для некоторых неорганических полупроводниковых катализаторов.

ПСС обладают и другими катализитическими свойствами. Так была показана катализитическая активность ряда ПСС, в частности термопревращенного ПАН, в реакции разложения перекиси водорода [82, 83]. Позднее в литературе появилось много сообщений, характеризующих катализитическую активность ПСС главным образом в реакциях окисления и дегидрирования [84–91].

Пока нет достаточных экспериментальных данных, чтобы сделать общие обоснованные выводы, характеризующие особенность катализитической активности ПСС. Этот вопрос заслуживает отдельного рассмотрения. Обратим лишь внимание на то, что ПСС могут представить существенный теоретический и, возможно, практический интерес в качестве основы своеобразной «матрицы» для иммобилизации активных центров, способных катализировать реакции превращений углеводородов и других соединений.

Рассмотренные в настоящей статье вопросы, естественно, не исчерпывают всех аспектов химии полисопряженных систем. Однако они, как мы надеемся, в достаточной степени характеризуют достигнутые успехи и перспективы дальнейших исследований в этой области науки о полимерах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Ю. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
2. В. В. Пеньковский, Успехи химии, 3, 1232, 1964.
3. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem. 66, 2085, 1963.
4. H. H. Hourhold, Z. Chem., 2, 41, 1972.

5. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Успехи химии, 44, 393, 1975.
6. S. Mirtor, R. Lee, J. Chem. Engng. Data, 8, 150, 1963.
7. J. H. Hodgaken, J. Heller, J. Polymer Sci., C 29, 37, 1970.
8. A. A. Berlin, Pure Appl. Chem., 36, 177, 1974.
9. В. С. Мыльников, Успехи химии, 43, 1221, 1974.
10. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
11. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», 1971.
12. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и биополимеры, «Наука», 1963.
13. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», 1970.
14. Ф. М. Насиров, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1697.
15. Ф. М. Насиров, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1965.
16. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева. J. Polymer Sci. C 16, 1365, 1967.
17. Г. В. Хутарева, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 520.
18. Г. В. Хутарева, Б. А. Кренцель, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехимия, 5, 90, 1965.
19. Г. В. Хутарева, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1965.
20. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Н. Ф. Зализная, Г. А. Орешкина, Высокомолек. соед., Б11, 870, 1969.
21. Н. Ф. Зализная, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, ВИНИТИ, Деп. № 1187-75, 1975; РЖХим, 1975, 17C167.
22. Б. Э. Давыдов, М. А. Гейдерих, Н. Ф. Зализная, В. С. Минаева, Высокомолек. соед., А18, 1264, 1976.
23. В. С. Серебряников, Б. Э. Давыдов, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Авт. свид. 368801, 1970; Бюлл. изобретений, 1973, № 40.
24. В. С. Серебряников, Б. Э. Давыдов, С. П. Карпачева, Л. Л. Стоцкая, XX International Symposium on Macromolecular Chemistry, v. 1, Madrid, 1974, p. 396.
25. А. А. Берлин, А. И. Каданцева, М. А. Мухин, А. А. Иванов, Высокомолек. соед., А17, 821, 1975.
26. Т. А. Ситникова, Л. Л. Стоцкая, Н. А. Шиманко, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 181, 401, 1968; 207, 878, 1972.
27. Л. Л. Стоцкая, Т. А. Ситникова, Б. А. Кренцель, Европ. Polymer J., 7, 1661, 1971.
28. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
29. Г. И. Дистлер, Р. С. Сотников, Е. И. Кортикова, Докл. АН СССР, 156, 652, 1964.
30. A. Shindo, J. Soma, Symposium on Carbon, Tokyu, 1964, p. 20.
31. N. Grassie, Trans. Faraday Soc., 48, 379, 1952.
32. M. Dole, D. C. Milner, T. F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4809, 1957.
33. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, З. А. Маркова, С. В. Нижний, В кн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 263.
34. З. А. Маркова, Б. Г. Ершов, Н. А. Бах, Высокомолек. соед., 6, 131, 1964.
35. Н. А. Бах, В. Д. Битюков, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Докл. АН СССР, 144, 135, 1962.
36. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, З. А. Маркова, С. В. Нижний, В кн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 249.
37. B. Baum, J. H. Wastman, J. Polymer Sci., 28, 527, 1958.
38. T. Takata, Bull. Chem. Soc. Japan., 35, 1438, 1962.
39. T. Takata, Bull. Chem. Soc. Japan., 37, 1567, 1964.
40. Б. Э. Давыдов, Докторская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1966.
41. Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Высокомолек. соед., Б9, 535, 1967.
42. М. А. Гейдерих, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1965.
43. Н. А. Кубасова, М. В. Шишкина, Н. Ф. Зализная, М. А. Гейдерих, Высокомолек. соед., А10, 1324, 1968.
44. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Докл. АН СССР, 154, 197, 1964.
45. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ж. М. Кустапович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, П. М. Войтенко, J. Polymer Sci., 54, 621, 1961.
46. Г. А. Орешкина, Г. П. Карпачева, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Электрохимия, 4, 217, 1968.
47. А. В. Айрапетянц, Р. М. Власова, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1328.
48. Динь Суан Динь, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1971.
49. Динь Суан Динь, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2033.

50. Н. А. Кубасова, Динь Суан Динь, М. А. Гейдерих, М. В. Шишкина, Высокомолек. соед., А13, 162, 1971.
51. М. А. Гейдерих, Динь Суан Динь, Б. Э. Давыдов, Г. П. Карпачева, Высокомолек. соед., А15, 1239, 1973.
52. Э. А. Силинъ, В. П. Моторыкина, И. К. Шмит, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Электрохимия, 2, 117, 1966.
53. Э. А. Силинъ, В. П. Моторыкина, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель. Ж. физ. химии, 41, 309, 1967.
54. Н. А. Кубасова, М. В. Шишкин, М. М. Кусаков, Прикладная спектроскопия, «Наука», 1969, т. 2, стр. 105.
55. J. Brandrup, J. P. Kirby, L. H. Peebles, Macromolecules, 1, 59, 64, 1968.
56. J. Brandrup, Macromolecules, 1, 72, 1968.
57. Т. Г. Семедова, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. А. Топчиева, 1973.
58. Б. Э. Давыдов, Р. З. Захарян, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хутарева, Докл. АН СССР, 160, 650, 1965.
59. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Н. А. Раджабли, А. Д. Алиев, Высокомолек. соед., Б12, 326, 1970.
60. Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, А. Д. Алиев, Высокомолек. соед., Б13, 729, 1971.
61. Э. А. Силинъ, А. А. Экманч, Г. В. Хутарева, Б. Э. Давыдов, Высокомолек. соед., А10, 1786, 1968.
62. Т. Г. Самедова, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия физич., 36, 1129, 1972.
63. Т. Г. Самедова, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Europ. Polymer J., 8, 599, 1972.
64. Т. Г. Самедова, И. Ф. Гавриленко, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Н. Н. Степановская, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 682.
65. Ю. В. Коршак, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1964.
66. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 147, 645, 1962.
67. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Ю. А. Попов, Л. Д. Розенштейн, J. Polymer Sci., C 4, 1305, 1963.
68. В. А. Григорьевская, О. Г. Сельская, Н. Н. Астраханцева, А. А. Берлин, Plaste und Kautschuk, 21, 897, 1974.
69. Ю. А. Попов, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1963.
70. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 2044.
71. Б. Э. Давыдов, Г. П. Карпачева, Т. Г. Самедова, М. Л. Яндарова, Europ. Polymer J., 7, 1596, 1971.
72. М. Л. Яндарова, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1970.
73. М. Л. Яндарова, М. А. Гейдерих, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 78.
74. Г. В. Хутарева, М. Л. Яндарова, М. В. Шишкина, Высокомолек. соед., Б12, 515, 1970.
75. Г. В. Хутарева, О. В. Орлова, Б. Э. Давыдов, Л. И. Богуславский, Высокомолек. соед., А9, 772, 1967.
76. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, J. Polymer Sci., C 16, 1365, 1967.
77. Б. Э. Давыдов, Т. Г. Самедова, Г. Г. Карпачева, XXIII Internatoinal Symposium on Macromolecules, v. 6, Madrid, 1974, p. 42.
78. Т. Г. Самедова, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Europ. Polymer J., 8, 599, 1972.
79. Э. М. Раскина, А. М. Перекальская, Б. Э. Давыдов, М. В. Шишкина, Электрохимия, 2, 1332, 1966.
80. Г. П. Карпачева, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева, 1966.
81. Б. Э. Давыдов, Г. В. Хутарева, Г. П. Брин, Б. А. Кренцель, А. А. Красновский, Докл. АН СССР, 161, 399, 1965.
82. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, серия химич., 1959, 1689.
83. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
84. Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 137, 893, 1961.
85. Е. С. Докукина, О. А. Головина, М. М. Сахаров, Р. М. Асеева, Кинетика и катализ, 7, 660, 1966.
86. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 2, 526, 1960.
87. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, О. А. Головина, Е. С. Докукина, И. М. Сахаров, Л. Г. Черкашина, Кинетика и катализ, 4, 431, 1963.
88. С. В. Рогинский, А. А. Берлин, Л. Н. Кузева, Р. М. Асеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле, Н. Г. Матвеева, Докл. АН СССР, 148, 118, 1963.

89. Г. К. Боресков, Н. П. Кейер, Л. Ф. Рубцова, Е. Г. Рухадзе, Докл. АН СССР, 144, 1069, 1962.  
90. Н. П. Кейер, Е. К. Мамаева, Г. М. Аликина, Л. И. Тюленева, С. М. Афанасьева, Кинетика и катализ, 6, 849, 1965.  
91. J. Dallard, T. Laederich, Bull. Soc. chim. France, 1963, 2204.
- 

## SOME ASPECTS ON THE CHEMISTRY OF POLYCONJUGATED SYSTEMS

Davydov B. E., Krentsel B. A.

### Summary

Some general propositions forming a basis of modern approaches about a nature of specific chemical and physical properties of polymers with a system of conjugated bonds are considered. A critical review of literature data is presented, as well as the results of proper investigations in the following directions: 1) polymerization processes of the formation of polyadjoint systems and new methods of the uncovering of C=C bonds, 2) processes of polymer-analogous transformations leading to the formation of polyconjugated systems, 3) the effect of various factors on the efficiency of conjugation, 4) transfer of the energy of electron excitation in polyconjugated systems and features of their chemical transformations, 5) donor-acceptor interactions in polyconjugated systems and their photosensibilizing and catalytic properties.

---