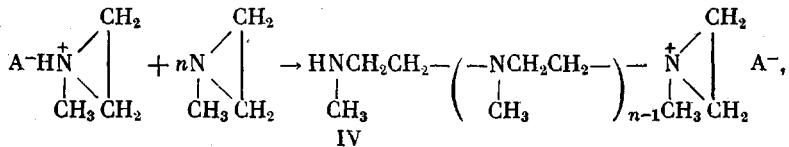


следующего строения:



где  $\text{A} = \text{BF}_3\text{OCH}_3^-$ ,  $\text{BF}_3\text{OH}^-$ .

Таким образом, установлено влияние природы растворителя не только на скорость, но и на механизм полимеризации N-метилэтиленимина под действием эфирата трехфтористого бора. Полученные данные также подтверждают высказанное ранее [3] соображение о том, что цвиттерионное строение активного центра определяет специфику реакций в системе.

Полимеризацию осуществляли ампульным методом при использовании высоковакуумной техники заполнения. Очистка мономера описана в работе [8]. Синтез и характеристики комплекса I приведены в работе [3]. Спектры ЯМР регистрировали на приборе ДА-601 Л в  $\text{CDCl}_3$  и в системах  $\text{CD}_3\text{OD} - \text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{ДМСО} - \text{вода}$ , в качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилоксан. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  снимали на приборе РС-56 м; в качестве внешнего эталона использовали  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , химические сдвиги рассчитывали по отношению к  $\text{CFCl}_3$ . ММ определяли эбулиоскопически в  $\text{CHCl}_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 235.
2. Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В., Трохова С. Ш., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 231.
3. Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 7, с.
4. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 23, № 3, с. 230.
5. Морозова И. С., Разводовский Е. Ф., Некрасов А. В., Маркевич М. А., Берлин А.Л. А.Л., Петросянц С. П., Афанасьев В. А., Богданов В. С., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, № 1, с. 153.
6. Плахотник В. Н., Буслаев Ю. А. Коорд. химия, 1979, т. 5, в. 11, с. 1587.
7. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1576.
8. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В., Кечина А. Г. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 11, с. 815.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
19.VII.1983

УДК 541.64:543.422.6

#### О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ $e$ и $Q$ МОНОМЕРОВ ПО ДАННЫМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Семчиков Ю. Д.,  
Тихонова З. А.

В последних работах схема  $Q-e$  Алфрея — Прайса [1] получила теоретическое обоснование на основе метода МО ЛКАО (см., например, работу [2]), при этом параметрам  $Q$  и  $e$  был придан вполне определенный физический смысл. Так оказалось [2], что  $\lg Q \sim L$ ,  $e \sim q_n$ , где  $L$  — энергия локализации мономера,  $q_n$  —  $\pi$ -электронный заряд на  $\beta$ -атоме углерода мономера. Существенно, что величины этих параметров можно определять физическими методами (УФ-спектроскопией, ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) на основе корреляций  $\lg Q \sim \lambda_{\pi-\pi}$  [3] и  $\Delta \mu \sim e$  [4]. В данной работе предлагается способ определения  $e$  по данным УФ-спектроскопии, что наряду с работой

[3] дает возможность определять оба параметра реакционной способности мономера ( $Q$  и  $e$ ) одним физическим методом.

Параметр  $e$  предложен Алфреем и Прайсом в качестве характеристики полярности молекул мономеров [1]. Из упомянутых выше корреляций  $e \sim q_{\pi}$  и  $e \sim \Delta\mu^{13}\text{C}$  следует, что параметр  $e$  виниловых мономеров тесно связан с величиной  $\pi$ -электронной плотности двойной связи. Следовательно, должна существовать корреляционная зависимость между  $e$  и спектроскопическими параметрами, характеризующими  $\pi$ -электронную плотность. К наиболее информативным спектроскопическим параметрам такого рода относится частота переноса заряда  $v_{\pi\pi}$  в УФ-спектрах комплексов с переносом заряда (КПЗ) рассматриваемых мономеров с каким-либо акцептором, например с  $\pi$ -акцептором — тетрацианэтilenом (ТЦЭ).

Изученные нами мономеры имеют высшие занятые молекулярные орбитали  $\pi$ -типа [5] и поэтому образуют с выбранным  $\pi$ -акцептором КПЗ  $\pi-\pi$ -типа. Кратко рассмотрим главные особенности  $\pi$ -комплексов и физический смысл частоты  $v_{\pi\pi}$ . КПЗ между донором  $D$  и акцептором  $A$  (мономера и ТЦЭ) по Маллекену [6] является резонансным гибридом  $D, A \leftrightarrow D^+ - A^-$  структуры без связи ( $D, A$ ) и структуры с переносом заряда от  $D$  к  $A$  ( $D^+ - A^-$ ). Волновая функция основного состояния КПЗ

$$\Psi_N = a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+ - A^-),$$

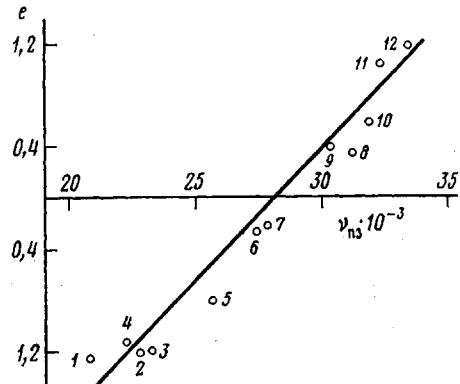
а возбужденного состояния КПЗ

$$\Psi_E = a'\Psi_0(D, A) + b'\Psi_1(D^+ - A^-)$$

Для слабых КПЗ  $\pi-\pi$ -типа  $a^2 \gg b^2$  и  $(a')^2 \ll (b')^2$ . В условиях эксперимента по УФ-спектроскопии КПЗ при поглощении кванта  $h\nu_{\pi\pi}$  осуществляется переход  $\Psi_N \rightarrow \Psi_E$ . Поэтому в возбужденном состоянии КПЗ происходит почти полный перенос электрона с высшей занятой молекулярной орбитали  $D$  на низшую вакантную орбиталь  $A$ . При неизменном  $A$  (т. е. при сохранении постоянным уровня энергии  $A$ ) величина кванта  $h\nu_{\pi\pi}$  (значение частоты  $v_{\pi\pi}$ ) характеризует изменение энергии высшей занятой молекулярной орбитали донора КПЗ  $D$  при варьировании заместителей  $X$  у  $\pi$ -донорного центра (см. например, работу [7]).

Так, на примере УФ-спектров КПЗ производных этилена с ТЦЭ [8, 9] и  $\sigma$ -акцептором иодом [10] установлена высокая чувствительность параметра  $v_{\pi\pi}$  к тонким деталям изменения энергии высшей занятой молекулярной орбитали  $\pi$ -типа под влиянием заместителей, связанных с этиленовой связью.

В изученных в настоящей работе КПЗ ряда типичных виниловых мономеров с ТЦЭ частота  $v_{\pi\pi}$  изменяется в широких пределах в зависимости от природы заместителей, связанных с двойной связью (таблица, рисунок). По сравнению, например, с гексеном-1 (мономер 6) переход к соединениям 1–5, содержащим электроно-донорные (по механизму сопряжения) заместители у двойной связи, сопровождается закономерным понижением частоты  $v_{\pi\pi}$ , т. е. повышением энергии  $\pi$ -высшей занятой молекулярной орбитали. При этом возрастает отрицательное значение параметра  $e$  и  $\pi$ -электронная плотность двойной связи мономера. Напр-



Зависимость частоты переноса заряда комплексов виниловых мономеров с ТЦЭ от параметра  $e$ . Номера точек соответствуют номерам мономеров в таблице

Значения параметров  $e$  виниловых мономеров и частоты переноса заряда  $v_{\text{пп}}$  их комплексов с ТЦЭ

Мономер	Химическая формула	$e$	$v_{\text{пп}}, \text{см}^{-1}$
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-1,27	20 800
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-1,22	22 800
3	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-1,20	23 300
4	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{N} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-1,14	22 200
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	-0,80	25 700
6	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{CH}_2$	-0,28	27 400
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$	-0,22	27 700
8	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	0,36	31 200
9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	0,40	30 300
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	0,60	31 700 *
11	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	1,06	32 300 *
12	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	1,20	33 300 *

\* Приближенные значения вследствие наложения полосы переноса заряда на полосу поглощения ТЦЭ.

тив, замена в гексене-1 алкильной группы заместителями электроноакцепторного типа (по индуктивному, конъюгационному или суммарному механизму) при переходе от мономера 6 к соединениям 7–12 приводит к повышению частоты  $v_{\text{пп}}$ , к снижению энергии  $\pi$ -высшей занятой молекулярной орбитали, к снижению величины  $\pi$ -электронной плотности на кратной связи и к увеличению положительных значений параметра  $e$ .

Обработка по методу наименьших квадратов показала, что между параметрами  $e$  и  $v_{\text{пп}}$  с доверительной вероятностью выше 0,999 имеет место линейная корреляция

$$e = (0,00021 \pm 0,00001) v_{\text{пп}} - (5,84 \pm 0,36)$$

$$r = 0,980,$$

где  $r$  — коэффициент корреляции при обработке данных методом наименьших квадратов.

Полученное соотношение позволяет вычислять значения  $e$  виниловых мономеров на основании легко измеряемого экспериментально параметра  $v_{\pi}$ , в спектрах КПЗ этих мономеров с ТЦЭ, а в сочетании с известной корреляцией  $\lg Q \sim \lambda_{\pi-\pi}$  дает возможность определять значения обоих параметров  $e$  и  $Q$  единым физическим методом УФ-спектроскопии.

Мономеры сушили соответствующим осушителем ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ) и дополнительно очищали ректификацией над осушителем. Контроль чистоты мономеров осуществляли хроматографически («Цвет-100»); во всех случаях содержание основного вещества составляло не менее 99,9 вес. %. Электронные спектры поглощения комплексов мономеров с ТЦЭ снимали на спектрофотометре «Perkin - Elmer - 402» в области 350–750 нм. Для получения спектров смешивали раствор изучаемого соединения в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\sim 0,1$ – $0,5$  моль/л) и раствор ТЦЭ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\sim 0,05$  моль/л) в объемном отношении  $\sim 3 : 1$ . Толщина поглощающего слоя составляла 1 см.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Alfrey T. Jr., Price C. C. J. Polymer Sci., 1947, v. 2, p. 101.
2. Lüssi H. Makromolek. Chem., 1967, B, 103, S. 47.
3. Ito T., Otsu T., Imoto M. J. Polymer Sci. B, 1966, v. 4, N 2, p. 81.
4. Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1968.
5. Weidner U., Schweig A. J. Organometal. Chem., 1971, v. 39, N 2, p. 261.
6. Mulliken R. S., Person W. B. Molecular Complexes. N. Y.: Wiley, 1969.
7. Сеников П. Г., Егорочкин А. Н. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 561.
8. Ledwith A., Woods H. J. J. Chem. Soc. B., 1970, № 2, p. 310.
9. Ponec R., Čhvalovský, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1973, v. 38, N 12, p. 3845.
10. Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Лопатин М. А., Скобелева С. Е., Миронов В. Ф., Шелудяков В. А., Жунь В. И. Докл. АН ССР, 1980, т. 250, с. 111.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
22.VII.1983

УДК 541.64:537.212

#### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Кабулов У. А., Кулгизов М. М., Курбанов М. А.,  
Абасов С. А., Мамедов Ш. В., Бедирханова С. Ш.

Ранее было показано, что сильное электрическое поле заметно снижает механическую долговечность полимерных диэлектриков [1, 2]. При этом предполагалось, что уменьшение механической долговечности в сильном электрическом поле связано с возмущением молекулярных цепей полимера или с их разрывом ударами заряженных частиц, ускоренных электрическим полем.

Для выяснения механизма разрушения полимерных диэлектриков под действием поля были исследованы изменения ИК-спектра ПЭ низкой плотности (ПЭНП) при воздействии сильного электрического поля. Действительно, если электрическое поле может привести к возмущению молекулярных цепей или к их разрыву, то в ИК-спектре ПЭНП после воздействия электрического поля должны изменяться интенсивности полос поглощения химических связей и появляться новые полосы, показывающие химические изменения в структуре при свободнорадикальном окислении в образце.

ИК-спектры пленок ПЭНП толщиной 60 мкм снимали при воздействии электрического поля или разряда и в условиях одновременного действия поля и механической нагрузки на приборе УР-20. Электрическое поле и пучок от источника