

УДК 541.64:543.422.6

DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-4-98-101

**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ  
(СО)ПОЛИДИФЕНИЛОКСИФТАЛИДИФТАЛИДОВ**

© А.Р. Кутушева, Т.А. Янгиров, Р.Х. Юмагулова, В.А. Крайкин

Методом УФ-спектроскопии исследованы сернокислотные растворы гомополидифенилоксидифталида, гомополидифенилоксифталида и сополидифенилоксифталидифталидов, состоящих из двух типов блоков (**p** и **q**) разного состава. В макроцепях гомополидифенилоксифталида с дифенилоксидными фрагментами чередуется изолированная фталидная группа (условно  $\alpha$ -фталидная группа). Макромолекулы гомополидифенилоксидифталида построены из двух смежных фталидных групп ( $\beta$ -фталидные группы), регулярно чередующихся с дифенилоксидными фрагментами. В состав блоков **p** сополимеров входят  $\alpha$ - и  $\beta$ -группы, а блоки **q** сформированы только из  $\alpha$ -фталидных групп. В сернокислотных растворах хромофорной группой полимеров являются трифенилметильные карбкатионы, образующиеся при протонизации и последующем раскрытии лактонного цикла фталидной группы. Главная полоса поглощения карбкатионов, соответствующих звеньям цепи гомополидифенилоксифталида, фиксируется при 530 нм. Электронные переходы в хромофорах, отвечающих составу гомополидифенилоксидифталида, регистрируются при 462 нм. Вследствие низкой интенсивности поглощения хромофоров  $\beta$ -фталидной группы спектры сополимеров схожи со спектром гомополидифенилоксифталида, но имеют строго индивидуальный характер. В спектре сополимера, сформированного только из блоков **p**, состоящих из дифталид-фталидных фрагментов (**p:q** = 1:0), наличие в макромолекулах двух типов хромофоров обуславливает максимум поглощения при 545 нм. Присутствие в составе макроцепей сополимера кроме блоков **p**, еще и блоков **q**, смещает главную полосу поглощения в область меньших длин волн по сравнению с наблюдаемой для сополимера состава **p:q** = 1:0. При уменьшении числа блоков **p** = 10  $\rightarrow$  1 (при **q** = 1) и увеличении содержания блоков **q** = 1  $\rightarrow$  20 (при **p** = 1) главная полоса смещается с 543 до 533 нм. Концентрационные зависимости оптической плотности растворов сополимеров и гомополидифенилоксифталида указывают на зависимость величины молярного коэффициента экстинкции от состава сополимера. Для сополидифенилоксифталидифталидов, в составе которых преобладает содержание блоков **p**, молярный коэффициент экстинкции больше, чем для гомополидифенилоксифталида. Напротив, хромофорные группы сополимеров, в которых преобладает содержание блоков **q**, характеризуются более низкой поглощающей способностью по сравнению с хромофорами гомополимера.

Ключевые слова: дифталидные и фталидные блоки, полоса поглощения, сополидифенилоксидифталиды, состав сополимера.

Характерной особенностью полиариленфталидов является растворимость в концентрированной серной кислоте с образованием интенсивно окрашенных растворов, цвет которых определяется химическим строением полимера. Центрами, ответственными за окраску, являются трифенилметильные карбкатионы, образующиеся при протонизации и последующем рас-

крытии лактонного цикла фталидной группы. Ранее на основе этого эффекта разработан фотометрический метод количественного анализа состава полиариленфталидов [1–5]. В настоящей работе данный подход использован для исследования блок-сополифталидифталидов дифенилоксидного ряда (ПАФДФ) общей формулы [6] (рис. 1).

КУТУШЕВА Альфия Равкатовна, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: kutusheva96@mail.ru

ЯНГИРОВ Тагир Айратович – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: TagirYangirov@gmail.com

ЮМАГУЛОВА Роза Хайбулловна – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: jmagulova@anrb.ru

КРАЙКИН Владимир Александрович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: kraikin@anrb.ru

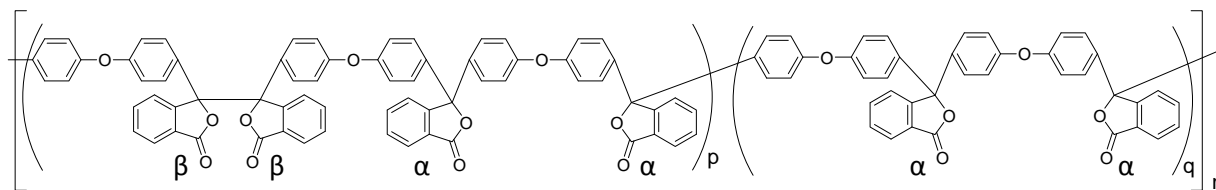


Рис. 1. Общая формула ПАФДФ, где  $p:q = (0 \div 10):(0 \div 20)$

Макроцепи сополимеров сформированы из двух типов блоков (**p** и **q**), в состав которых входят фталидные и дифталидные группы. В соответствии с химическим строением исследуемые сополимеры по своим характеристикам должны быть подобны гомополимерам, макромолекулы которых состоят из фталидных или дифталидных групп, а именно, полидифенилоксифталиду (ПАФ) и полидифенилоксидифталиду (ПАДФ). В макроцепях ПАФ с дифенилоксидными фрагментами чередуется изолированная фталидная группа (условно  $\alpha$ -фталидная группа). Макромолекулы ПАДФ построены из двух смежных, регулярно чередующихся с дифенилоксидными фрагментами фталидных групп ( $\beta$ -фталидные группы). В состав блоков **p** сополимеров входят  $\alpha$ - и  $\beta$ -группы, а блоки **q** сформированы только из  $\alpha$ -фталидных групп. Для ПАФ характерно образование ярко-розового раствора, в то время как сернокислотный раствор ПАДФ имеет желтую окраску. Цвет растворов сополимеров с уменьшением числа блоков **p** и ростом содержания блоков **q** меняется от насыщенно-малинового до интенсивно-розового.

В сернокислотных растворах сополимеров карбокатионы **I** и **II** соответствуют  $\alpha$ - и  $\beta$ -фталидным группам (рис. 2).

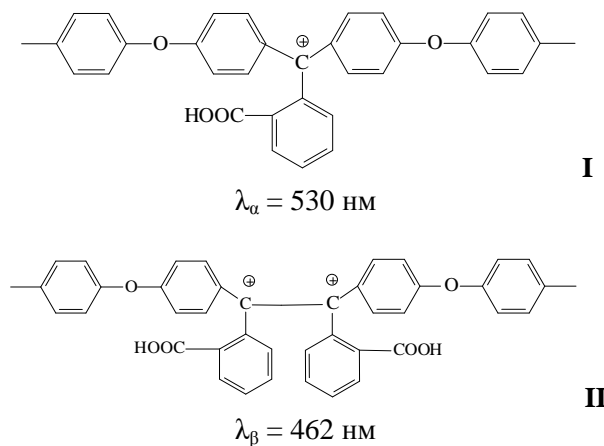


Рис. 2. Строение карбокатионов **I** и **II**, образующихся при растворении сополимеров в концентрированной серной кислоте

Для всех (со)полимеров характерно наличие двух полос поглощения ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ), отличающихся по оптической плотности в  $\sim 3.4$  раза (рис. 3).

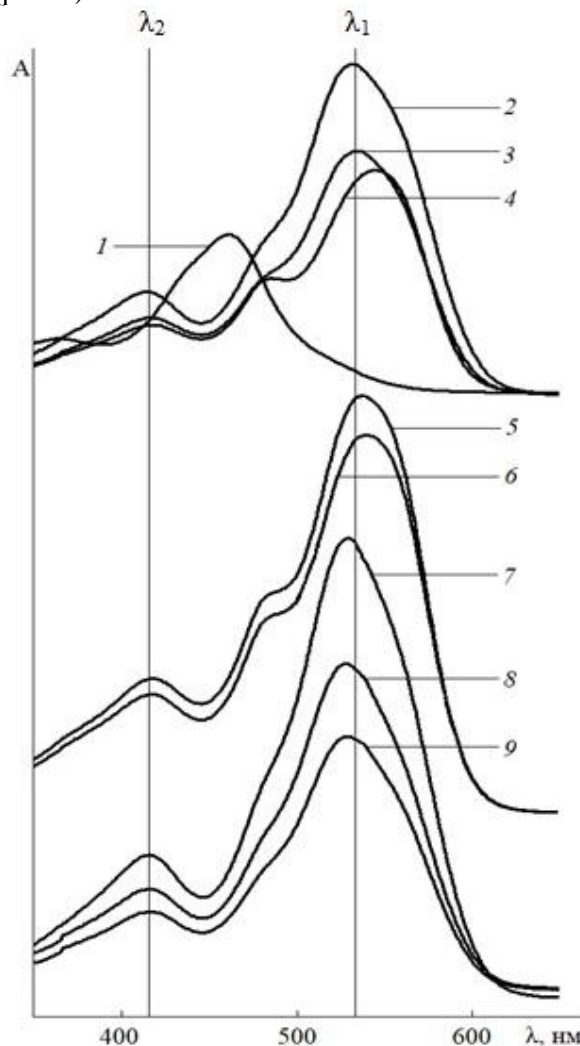


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 1 – полидифенилоксидифталида; 2 – полидифенилоксифталида и сополимеров, в которых соотношение блоков **p:q** равно: 3 – 1:1; 4 – 1:0; 5 – 10:1; 6 – 4:1; 7 – 1:20; 8 – 1:15; 9 – 1:10

Электронные переходы в хромофорах, отвечающих составу ПАДФ, регистрируются при 462 нм (рис. 3, спектр 1). Главная полоса поглощения карбокатионов, соответствующих звеньям цепи ПАФ, фиксируется при 530 нм

(рис. 3, спектр 2). Вследствие низкой интенсивности поглощения хромофоров  $\beta$ -фталидной группы спектры сополимеров схожи со спектром ПАФ, но имеют строго индивидуальный характер. В спектре сополимера, сформированного только из блоков **p**, состоящих из дифталид-фталидных фрагментов ( $p:q = 1:0$ ), наличие в макромолекулах двух типов хромофоров обуславливает максимум поглощения при 545 нм (рис. 3, спектр 4). Присутствие в составе макроцепей сополимера кроме блоков **p** еще и блоков **q**, смещает главную полосу поглощения в область меньших длин волн по сравнению с наблюдаемой для сополимера состава  $p:q = 1:0$ . При уменьшении числа блоков  $p = 10 \rightarrow 1$  (при  $q = 1$ ) и увеличении содержания блоков  $q = 1 \rightarrow 20$  (при  $p = 1$ ) главная полоса смещается с 543 до 533 нм (рис. 3, спектры 5–9). Полоса поглощения сополимера состава  $p:q = 1:1$  (рис. 3, спектр 3), как и следовало ожидать, находится между полосами поглощения ПАФ (рис. 3, спектр 2) и ПАФДФ состава  $p:q = 1:0$  (рис. 3, спектр 4). В спектрах всех сополимеров вторая полоса ( $\lambda_2$ ) в отличие от главной практически не изменяет своего положения и регистрируется при 418–416 нм.

Концентрационные зависимости оптической плотности растворов сополимеров и ПАФ указывают на зависимость величины молярного коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ) от состава сополимера. Согласно полученным данным для ПАФДФ, в составе которых преобладает содержание блоков **p**, молярный коэффициент экстинкции больше, чем для ПАФ (рис. 4). Напротив, хромофорные группы сополимеров, в которых преобладает содержание блоков **q**, характеризуются более низкой поглощающей способностью, чем хромофоры гомополимера.

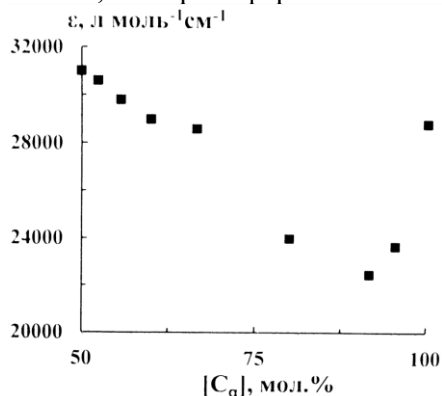


Рис. 4. Зависимость величины молярного коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ) сополидифенилоксифталид-дифталидов от содержания  $\alpha$ -фталидных групп ( $C_\alpha$ ) в макроцепи

Для интерпретации этих результатов можно, отчасти, использовать данные, полученные для двух образцов сополимера состава  $p:q = 1:0$ , для которых увеличение средней степени полимеризации цепей приводит к уменьшению молярного коэффициента экстинкции.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что при определении состава ПАФДФ фотометрическим методом использование молярного коэффициента экстинкции гомо-ПАФ возможно для сополимеров, состоящего только из блоков **p** и для ПАФД, в макроцепях которых содержание блоков  $q = 1$ . При высоком содержании блоков **q** необходимо определять величину  $\epsilon$  отдельно для каждого сополимера.

### Литература

1. Kraikin V.A., Sedova E.A., Kuznetsov S.I., Fatykhov A.A., Musina Z.N., Salazkin S.N. A UF spectroscopic study on the microstructure of copoly(arylenphthalide)s // Polymer Science. Series A. 2004. V. 46, № 10. P. 1027–1033.
2. Kraikin V.A., Egorov A.E., Puzin Y.I., Salazkin S.N., Monakov Y.B. Spectral characteristics of sulfuric acid solutions of terphenylenphthalide and the polymer chain length // Doklady Physical Chemistry. 1999. V. 367. P. 225.
3. Kraikin V.A., Zolotukhin M.G., Salazkin S.N., Rafikov S.R. Qualitative and quantitative determination of polyarylenphthalides based on their ability to form intensely coloured solutions in concentrated sulphuric acid // Polymer Science U.S.S.R. 1985. V. 27, № 2. P. 474–480.
4. Kraikin V.A., Gileva N.G., Sedova E.A., Fatykhov A.A., Musina Z.N., Salazkin S.N. Copolycondensation of pseudomonochlorides of ortho-ketocarboxylic acids // Doklady Physical Chemistry. 2002. V. 385, № 1–3. P. 176–180.
5. Kraikin V.A., Kuznetsov S.I., Gileva N.G., Sedova E.A., Salazkin S.N. A new approach to the study of the composition and microheterogeneity of copolyarylenphthalides // Doklady Physical Chemistry. 2002. V. 387, № 1–3. P. 271–275.
6. Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Ионова И.А., Полянский П.Ю., Крайкин В.А. Полиариленфталиды дифенилоксидного ряда с разным соотношением арилфталидных («голова к хвосту») и арилендифталидных («голова к голове») звеньев // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». М., 2019. С. 79.

### References

1. Kraikin V.A., Sedova E.A., Kuznetsov S.I., Fatykhov A.A., Musina Z.N., Salazkin S.N. A UF spec-

trosopic study on the microstructure of copoly(arylenephthalide)s. *Polymer Science. Series A*, 2004, vol. 46, no. 10, pp. 1027–1033.

2. Kraikin V.A., Egorov A.E., Puzin Y.I., Salazkin S.N., Monakov Y.B. Spectral characteristics of sulfuric acid solutions of terphenylenephthalide and the polymer chain length. *Doklady Physical Chemistry*, 1999, vol. 367, pp. 225.

3. Kraikin V.A., Zolotukhin M.G., Salazkin S.N., Rafikov S.R. Qualitative and quantitative determination of polyarylenephthalides based on their ability to form intensely coloured solutions in concentrated sulphuric acid. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1985, vol. 27, no. 2, pp. 474–480.

4. Kraikin V.A., Gileva N.G., Sedova E.A., Fatyhov A.A., Musina Z.N., Salazkin S.N.

Copolycondensation of pseudomonochlorides of ortho-ketocarboxylic acids. *Doklady Physical Chemistry*, 2002, vol. 385, no. 1–3, pp. 176–180.

5. Kraikin V.A., Kuznetsov S.I., Gileva N.G., Sedova E.A., Salazkin S.N. A new approach to the study of the composition and microheterogeneity of copolyarylenephthalides. *Doklady Physical Chemistry*, 2002, vol. 387, no. 1–3, pp. 271–275.

6. Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Ionova I.A., Polyansky P.Yu., Kraikin V.A. Polyarylenephthalides of the diphenyl oxide series with different relationships of arylenephthalide ("head-to-tail") and arylenedipthalides ("head-to-head") links. I Korshakovskaya Vserossiyskaya s mezhdunarodnym uchastiem konferentsiya «Polikondensatsionnye protsessy i polimery». Fevryary 18-20 2019. Moscow, p. 79.

---

## PHOTOMETRIC STUDY OF SULFURIC ACID SOLUTIONS OF (CO)POLYDIPHENYLOXYPHthalIDE-DIPHTHALIDES

© A.R. Kutusheva, T.A. Yangirov, R.Kh. Yumagulova, V.A. Kraikin

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences,  
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

Sulfuric acid solutions of homopolydiphenyloxydiphtalide, homopolyphenyloxyphthalide and copolydiphenyloxyphthalide diphtalides consisting of two types of blocks (**p** and **q**) of different composition were investigated by the method of UV-spectroscopy. In the macrochains of homopolidiphenyloxyphthalide with diphenyloxy fragments, the isolated phthalide group alternates (conventionally, the  $\alpha$ -phthalide group). The macromolecules of homopolyphenyloxydiphtalide are built from two adjacent phthalide groups ( $\beta$ -phthalide groups), regularly alternating with diphenyloxy fragments. The **p**-copolymer blocks contain  $\alpha$ - and  $\beta$ -groups, and **q**-blocks are formed only from  $\alpha$ -phthalide groups. In sulfuric acid solutions, the chromophore group of polymers are triphenylmethyl carbocations formed upon protonization and the subsequent disclosure of the lactone cycle of the phthalide group. The main absorption band of the carbocations corresponding to the chain links of the homopolydiphenyloxyphthalide is fixed at 530 nm. Electronic transitions in chromophores corresponding to the composition of homopolyphenyloxydio-phthalide are recorded at 462 nm. Due to the low absorption intensity of the chromophores of the  $\beta$ -phthalide group, the spectra of the copolymers are similar to the spectrum of homopolydiphenyloxyphthalide, but are strictly individual. In the spectrum of a copolymer formed only from **p**-blocks consisting of diphtalide-phthalide fragments (**p:q** = 1: 0), the presence of two types of chromophores in macromolecules causes an absorption maximum at 545 nm. The presence of blocks **q** in addition to blocks **p** in the composition of copolymer macrochain, shifts the main absorption band to a region of shorter wavelengths as compared to that observed for copolymer of composition **p:q** = 1: 0. At decreasing the number of blocks **p** = 10  $\rightarrow$  1 (at **q** = 1) and increasing the content of the blocks **q** = 1  $\rightarrow$  20 (at **p** = 1), the main band shifts from 543 to 533 nm. The concentration relations of the optical density of copolymer solutions and homopolyphenyloxyphthalide indicate the dependence of the value of the molar extinction coefficient on the composition of the copolymer. For copolydiphenyloxyphthalide-diphtalides, which are dominated by the content of **p** blocks, the molar extinction coefficient is greater than for homopolyphenyloxyphthalide. On the contrary, the chromophore groups of the copolymers, in which the content of **q** blocks prevails, are characterized by a lower absorption capacity compared to the chromophores of homopolymer.

Key words: diphtalide and phthalide blocks, absorption band, copolydiphenyloxydiphtalides, composition of copolymer.