

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ АЛІЛ- β -ДИКЕТОНІВ ЗІ СТИРОЛОМ МЕТОДОМ ФАЙНМАНА-РОССА

Ольга Шевченко

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, Україна
e-mail: ovchev@ukr.net

Полімерні β -дикетони (βd) є зручними об'єктами для подальшого їх зв'язування з йонами різних металів, що приводить до іммобілізації β -дикетонатних металокомплексів на полімерній матриці. Такі процеси мають місце при створенні адгезивних покриттів металевих поверхонь, гетерогенних каталізаторів хімічних реакцій, люмінесцентних матеріалів тощо. Полімерний стан ліганда суттєво відбивається на його реакції з йонами металів і має певні відмінності від взаємодії у незв'язаному стані. Гомополімерні βd , що містять у кожній ланці хелатуючу групу мають обмежене застосування. Більш вживаними для вищезазначеного призначення є кополімери βd з традиційними вініловими мономерами. Контроль за вмістом βd груп можна здійснювати на стадії синтезу таких полімерних лігандів, на підставі значень констант кополімеризації. У подальшому це забезпечить можливість керування щільністю розташування металохелатних груп, їх кількістю та будовою координаційного вузла.

Метою роботи було визначення констант кополімеризації стиролу (St) з ненасиченими β -дикетонами, що містять алільну групу в α - або γ -положенні дикетонного фрагменту: 7-октен-2,4-діон (ОД), 1-феніл-6-гептен-1,3-діон (ФГД), 3-алілпентан-1,3-діон (АПД), 2-аліл-1-фенілбутан-1,3-діон (АФБД). Реакцію проводили в радикальних умовах при $t=80^\circ\text{C}$, ініціатор – пероксид бензоїлу з концентрацією 0,01 моль/л. Продукти виділяли при конверсії 10%. Об'ємне співвідношення βd :St складало 1:1, 1:2, 1:5, 1:10. З них вираховували мольну частку βd в комономерній сумішці (F_1).

Визначення констант кополімеризації ($r_{\beta d}$, r_{St}) проводилося за методом Файнмана-Росса. Мольну частку βd в кополімерах (f_1) визначали методом ІЧ-спектроскопії за співвідношенням інтенсивностей смуг поглинання $1240 (\nu_s \text{ C}=\text{C}=\text{O}) + \nu (\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{OH})$ та $760 (\gamma \text{ Ph-H})$. Із графічних залежностей $y=r_{St}-r_{\beta d}x$, де $y=(f_1(1-2F_1))/((1-f_1)F_1)$; $x=(f_1/(1-f_1))^2 \cdot ((1-F_1)/F_1)$ було визначено значення констант кополімеризації стиролу (r_{St}) та відповідного β -дикетону ($r_{\beta d}$), на підставі яких розраховані Q , e параметри βd -мономерів. Результати представлені в таблиці.

Таблиця. Константи кополімеризації та Q , e -параметри аліл- β -дикетонів при їх кополімеризації зі стиролом. $T=80^\circ\text{C}$.

βd	$r_{\beta d}$	r_{St}	Q	e
ОД	$0,21 \pm 0,02$	$2,06 \pm 0,20$	0,23	0,12
АПД	$0,08 \pm 0,04$	$2,40 \pm 0,10$	0,15	0,48
ФГД	$0,63 \pm 0,05$	$1,39 \pm 0,10$	0,54	- 0,44
АФБД	$0,31 \pm 0,03$	$1,42 \pm 0,13$	0,35	0,09

Як можна бачити з представлених даних, аліл- β -дикетони є менш активними мономерами за стирол, що приводить до збіднення кополімеру β -дикетонними ланками і пояснюється їх участю в реакції алільного обриву. Як положення самого алільного замісника (α - чи γ -), так і наявність груп -Ph або -Me впливають на їх активність як комономерів. Найбільш активними комономерами є βd , що містять алільну групу в α - положенні. Це співвідноситься із загальновідомою тезою про те, що замісники в α -положенні вносять більший внесок в квазіароматичний цикл βd порівняно із замісниками в γ -положенні. Фенільний замісник, кон'югований із β -дикетонним циклом суттєво збільшує як активність подвійного зв'язку ($Q=0,54$), так і утвореного з нього радикалу. Розташування алільного замісника в γ -положенні зменшує вплив -Ph групи, за рівнем кон'югації він є другим ($Q=0,35$). βd з -Me –групою мають значно менший ступінь кон'югації з алільним замісником, тут так само за цим показником α -заміщений βd превалює над γ -заміщеним.