

УДК 541.64

О. Харченко, асп.
 oksana_kharchenko@ukr.net,
 В. Смокал, канд. хім. наук,
 Д. Гетья, студ.,
 О. Крупка, канд. хім. наук,
 О. Колендо, д-р хім. наук,
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДУ З СТИРИЛХІНОЛІНОВИМ ФРАГМЕНТОМ

Досліджено кінетику кополімеризації 8-метакрилоксистирилхінолінів з метилметакрилатом (1:3). Полімеризацію проводили в розчині ДМФА у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону. Будову синтезованих кополімерів доведено спектральними методами. Визначено константи кополімеризації r_1 та r_2 розрахунковим методом і методом Файнмена-Росса. Розраховано значення резонансного фактору Q та полярного фактору e схеми Альфрея-Прайса.

Ключові слова: 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат, 8-метакрилоксистирилхінолін, метод Файнмена-Росса, реакційна здатність мономерів, схема Альфрея-Прайса, кінетика полімеризації.

Вступ. Створення нових функціональних полімерів з можливостями регулювання їх структури та властивостей, відкриває перспективи отримання нових матеріалів для застосування в оптиці, фотоніці, оптоелектроніці та інших галузях науки і техніки [1–2]. Важливим завданням під час синтезу функціональних полімерів є встановлення зв'язку між складом полімеру та складом вихідної суміші мономерів.

Кінетику реакцій полімеризації і кополімеризації та реакційну здатність акрилових мономерів докладно вивчали в роботах [3–8]. Константи кополімеризації r_1 та r_2 є важливими характеристиками, які дозволяють прогнозувати умови синтезу кополімерів заданого складу та будови. Для кількісної оцінки реакційної здатності мономерів в радикальній кополімеризації широко вживають схему $Q-e$, запропонована Альфресом і Прайсом, яка дозволяє пов'язати константи кополімеризації з параметрами, що характеризують будову мономера. Відомо, що зв'язок між структурою та реакційною здатністю органічної сполуки визначаються резонансними, полярними та стеричними факторами. Згідно зі схемою Альфрея-Прайса параметр e характеризує полярність, а параметр Q – резонансний ефект.

Метою роботи було вивчення полімеризаційної здатності 8-метакрилоксистирилхіноліну та метакрилових мономерів зі стирилхіноліновим фрагментом.

Методи дослідження. ПМР-спектри (400 MHz) всіх сполук записано на спектрометрі "Mercury (Varian) 400" у ДМСО- d_6 відносно тетраметилсилану. Температури топлення речовин виміряно на малогабаритному столі типу Voetius з приладом для спостереження РНМК 0.5 фірми VEB Analytic. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра Perkin Elmer ВХ в таблетках з КВг.

Методика експерименту. Методику синтезу вихідних сполук та 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (M1) було опубліковано раніше [9]. Синтез мономерів M2-M4 проведено за аналогічною методикою.

2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (M2). В колбі на 50 мл розчиняють 3,43 г (10,52 ммоль) 2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-олу в 15 мл тетрагідрофурану (ТГФ), додають 1,6 мл триетилміну (ТЕА) та, краплинами, 1,09 мл (10,43 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) при 0°C та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворюється відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 3,08 г світло-жовтих кристалів 2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (M2). $T_{пл} = 105$ °C. Вихід 74 %.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) $\delta = 2,19$ (с, 3H, $-CH_3$); 6,49 (с, 1H, $CH_2=$); 5,95 (с, 1H, $CH_2=$); 7,32 (д, 1H, $-CH=$); 7,44 (м, 1H, 5-H); 7,50 (м, 1H, 7-H); 7,51-7,53 (м, 4H, Ar-H); 7,65 (д, 1H, $-CH=$); 7,77 (м, 1H, 6-H); 7,79 (м, 1H, 3-H); 8,30 (д, 1H, 4-H). ІЧ (cm^{-1}): 1730, 1592, 1556, 1314, 974.

2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (M3). Синтез проводили за аналогічною методикою. Світло-жовті кристали, $T_{пл} = 100-101$ °C. Вихід продукту 73 %.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) $\delta = 2,20$ (с, 3H, $-CH_3$); 6,49 (с, 1H, $CH_2=$); 5,95 (с, 1H, $CH_2=$); 7,31 (м, 1H, 5-H); 7,35 (м, 1H, 7-H); 7,39 (м, 2H, Ar-H); 7,52 (м, 1H, 6-H); 7,58 (м, 2H, Ar-H); 7,47 (д, 1H, $-CH=$); 7,71 (м, 1H, 3-H); 7,77 (м, 1H, $-CH=$); 8,30 (д, 1H, 4-H). ІЧ (cm^{-1}): 1728, 1592, 1556, 1312, 978.

2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (M4). Синтез проводили за попередньою методикою. Світло-коричневі кристали, $T_{пл} = 111$ °C. Вихід продукту 49 %.

ПМР (400 MHz, ДМСО- d_6) $\delta = 2,18$ (с, 3H, $-CH_3$); 6,47 (с, 1H, $CH_2=$); 5,93 (с, 1H, $CH_2=$); 7,12 (м, 1H, 5-H); 7,16 (м, 1H, 7-H); 7,24 (д, 1H, $-CH=$); 7,51 (м, 1H, 6-H); 7,45 (д, 1H, 3-H); 7,61 (м, 2H, Ar-H); 7,77 (м, 2H, Ar-H); 7,72 (м, 1H, $-CH=$); 8,30 (д, 1H, 4-H). ІЧ (cm^{-1}): 1732, 1592, 1558, 1316, 972.

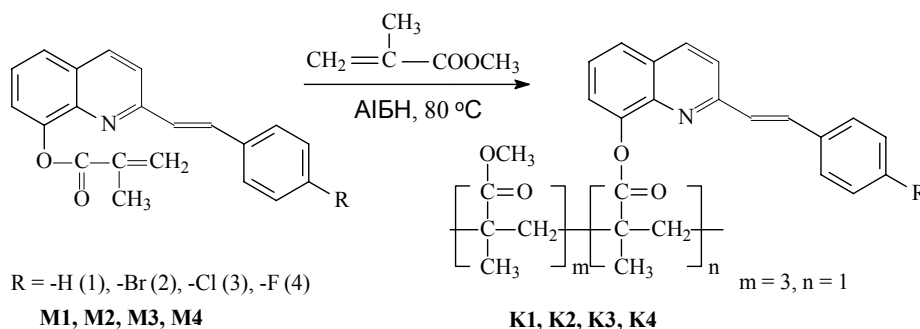


Рис. 1. Схема реакцій кополімеризації нових мономерів з метилметакрилатом

Полімеризація. Кополімеризацію нових мономерів з метилметакрилатом (ММА) вивчали в 10 % розчині ДМФА при 80°C в атмосфері аргону з 1 % АІБН як ініціатора. Кополімеризацію мономеру **M1** з метилметакрилатом для вивчення реакційної здатності проводили протягом 7–15 хвилин для досягнення конверсії не більшої, ніж 5–10 %. Полімери висаджували в етанол та висушували у вакуумі при 40°C. Очищення полімерів проводили переосадженням з ДМФА в етанол. Схему синтезу стирилхінолінвмісних полімерів наведено на рис. 1.

Кінетику термоініційованої кополімеризації стиролхінолінів з ММА (1:3) досліджували дилатометричним методом за зазначених вище умов. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсії – гравіметрично. Тривалість полімеризації 4 години. Очищення полімерів проводили переосадженням з ДМФА в етанол.

Результати та їх обговорення. *Характеристика полімерів.* ПММА та стирилхінолінвмісні кополімери **K1-4**, було охарактеризовано за допомогою ПМР-спектрів. Сигнали ароматичних та гетероциклічних протонів мономерного фрагменту знаходяться у вигляді мультиплетів в інтервалі 6,9–8,35 м.ч. Сигнали естерних ме-

тильних протонів у фрагменті ММА проявляються в ПМР-спектрі полімеру близько 3,8 м.ч. Сигнали – метильних та метиленових протонів в фрагментах мономеру та ММА – знаходяться в області 1,1 – 2,2 м.ч. Метод ПМР є досить простим та достатньо точним для визначення складу кополімерів. Розподіл відповідних піків в ПМР спектрі дозволяє досить точно оцінити вміст кожного мономерного залишку, вбудованого в полімерний ланцюг. Тому, мольну фракцію 8-метакрилоксистирилхіноліну в полімерному ланцюзі була обраховано з інтегральних площин ароматичних протонів 8-метакрилоксистирилхіноліну та аліфатичних протонів ММА.

Дослідження полімеризаційної активності метакрилових мономерів було проведено на прикладі мономеру **M1**. Кополімеризацію **M1** з метилметакрилатом проведено в різних співвідношеннях в 10 % розчинах ДМФА при 80°C у присутності АІБН. Склад кополімерів визначали за даними ПМР спектрів. Тому, мольне співвідношення ланок **M1** і ММА в кополімері було визначено із співвідношення інтегральної площі ароматичних та –СН=СН– протонів мономеру **M1**, 6,9-8,35 м.ч. (12 протонів), естерних метильних протонів близько 3,8 для ММА:

$$M1 : MMA = \frac{\text{Інтегральна площа ароматичних протонів } 6,9 - 8,35 \text{ м.ч.}}{12} : \frac{\text{Інтегральна площа } 3,8 \text{ м.ч.}}{3}$$

На рисунку 2 зображено “миттєвий” склад кополімеру, де F_1 – мольна частка модельного мономеру **M1** в кополімері, f_1 – мольна частка модельного мономеру **M1** в мономерній суміші. Видно, що при вмісті меншому ніж 40 % (мольних) 8-метакрилоксистирилхіноліну в вихідній суміші комономерів, відбувається збагачення кополімеру їх ланками. Це має бути характерним і для інших нових мономерів.

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 розраховували за методом Файнмена-Росса [10], за яким рівняння $y=r_2-r_1 \cdot x$ розв'язується графічно. Для розв'язання будують пряму в координатах $x - y$, де $x = (f^2/(1-f)^2 \cdot (1-F)/F$ та $y=f(1-2F)/(1-f)F$, відповідно. Значення r_2 знаходять за відрізком, що відсікається на осі y , а тангенс кута нахилу прямої до осі x дорівнює значенню константи r_1 . Отримані результати наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Параметри кополімеризації мономеру **M1** з ММА, розраховані за методом Файнмена-Росса

Зразок №	$f=M_1/M_2$	$F=m_1/m_2$	$f^2/(1-f)^2 \cdot (1-F)/F$	$f(1-2F)/(1-f)F$
1	0,25	0,29	0,2720	0,4828
2	0,33	0,35	0,4505	0,4222
3	0,50	0,45	1,2222	0,2222
4	0,67	0,54	3,2099	-0,2876
5	0,75	0,60	6,0	-1,0

M_1 : мольна частка мономеру **M1** в реакційній суміші; M_2 : мольна частка мономеру ММА в реакційній суміші; m_1 : мольна частка мономеру **M1** в кополімері; m_2 : мольна частка мономеру ММА в кополімері.

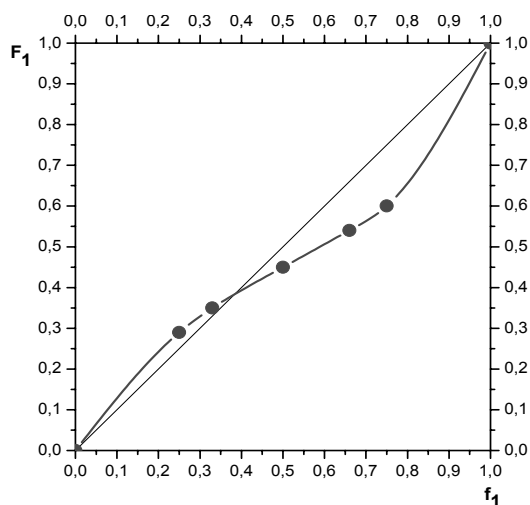


Рис. 2. „Миттєвий” склад кополімеру F_1 (мольна частка модельного мономеру **M1** в кополімері) залежно від складу мономерної суміші f_1 (мольна частка модельного мономеру **M1** у вихідній суміші мономерів)

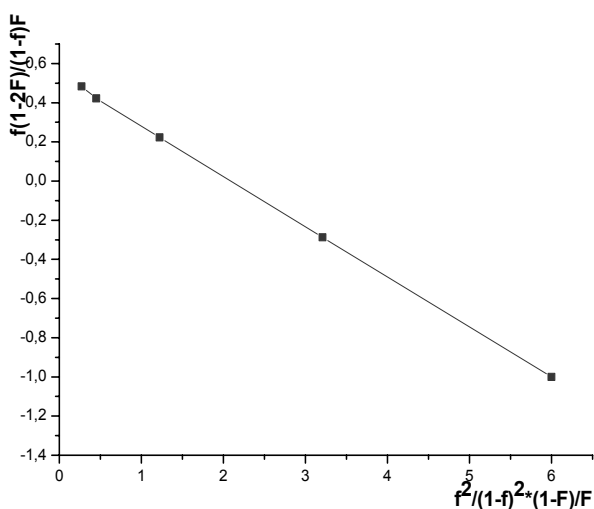


Рис. 3. Графічне визначення відносних констант кополімеризації r_1 та r_2 за методом Файнмена-Росса для кополімеризації **M1** з ММА

Для обчислення констант полімеризації r_1 і r_2 розрахованим методом рівняння складу кополімера приводять до вигляду $y = r_1 \cdot x + r_2$:

$$\frac{[M_1]/[M_2] \cdot ([m_2]/[m_1] - 1)}{[M_1]/[M_2] \cdot ([m_2]/[m_1] - 1)} = -r_1 \cdot \frac{[M_1]/[M_2]^2 \cdot [m_2]/[m_1] + r_2}{[M_1]/[M_2] \cdot ([m_2]/[m_1] - 1)} \quad \text{і} \quad x = \frac{[M_1]/[M_2]^2 \cdot [m_2]/[m_1]}{[M_1]/[M_2] \cdot ([m_2]/[m_1] - 1)}$$

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 визначені розрахованим методом (рис. 3) представлені у таблиці 2. Ці параметри практично збігаються з отриманими даними за методом Файнмена-Росса. Далі, за одержан

ними значеннями сталих кополімеризації були розраховані параметри Q (резонансний фактор) та e (поляричний фактор) схеми Альфрея-Прайса за рівняннями:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp \left(\frac{e_1 - e_2}{2} \right) \quad \text{та} \quad r_2 = Q_2/Q_1 \exp \left(\frac{e_2 - e_1}{2} \right)$$

Для MMA брали наступні значення параметрів: $Q=0,74$ та $e=0,4$ [11]. Одержані значення параметрів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 , а також параметри активності Q та поляричності e в системі М1-метилметакрилат

Мономер	Метод Файнмена-Росса		Розрахований метод		$r_1 r_2$	$1/r_2$	Q	e
	r_1	r_2	r_1	r_2				
М1	0,26	0,55	0,255±0,004	0,547±0,014	0,14	1,82	2,37	1,80

Як видно з таблиці 2, значення зворотної константи $1/r_2$, показує, що мономер М1 активно приєднуються до радикала MMA. Значення добутку $r_1 r_2$ говорить про значну схильність 8-метакрилоксистирилхіноліну до чергування з ланками MMA. Значення параметру Q корелює зі значенням $1/r_2$.

Кінетика полімеризації. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних метакрилатів М1- М4 у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої кополімеризації з MMA (1:3) дилатометричним методом в розчині диметилформаміду у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону. Для порівняння проведено гомополімеризацію MMA, метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (ОQMA) та кополімеризацію метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну з MMA (1:3) за тих самих умов. На рисунку 4 наведено кінетичні криві кополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну, метакрилатів М1- М4 з MMA (1:3) в ДМФА (криві 4, 5, 6, 3 та 2, відповідно), гомополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (крива 1) та метилметакрилату (MMA) (крива 7), для порівняння.

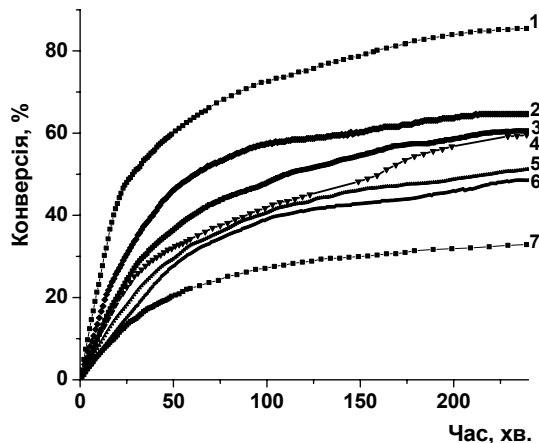


Рис. 4. Кінетичні криві радикальної полімеризації 10% розчинів MMA і метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну та суміші нових мономерів з MMA (1:3) у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (аргон):

1 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну, 2 – М4:MMA, 3 – М3:MMA, 4 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну:MMA, 5 – М1:MMA, 6 – М2:MMA, 7 – MMA

За кінетичними кривими розраховано сумарні константи полімеризації (табл. 3).

З даних, наведених на рис. 4 та у таблиці 3 видно, що в зв'язку з більшою активністю, кополімеризація всіх нових мономерів з MMA відбувається з близькими швидкостями і швидше, ніж гомополімеризація останнього, але повільніше, ніж гомополімеризація метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну. Найбільшу швидкість процесу кополімеризації демонструє фтор-, децю мен-

шу хлор- та найменшу бром похідна та незаміщений 8-метакрилоксистирилхінолінін. В цілому процес кополімеризації в усіх випадках проходить до високих конверсій.

Таблиця 3. Кінетичні параметри кополімеризації 10%-вих розчинів мономерів М1-М4 з MMA

Мономер	Вихід за 4 години, %	$K_p \times 10^3$, моль \cdot л $^{-1}$ ·с $^{-1}$
М1:MMA	60	0,99
М2:MMA	60	1,00
М3:MMA	65	1,51
М4:MMA	65	1,80
ОQMA:MMA	60	1,30
MMA	33	0,51
ОQMA	85	1,93

Висновки. Синтезовано стирилхінолінівмісні метакрилові кополімери. Досліджено кінетику кополімеризації 8-метакрилоксистирилхінолінів з MMA в співвідношенні 1:3 дилатометричним методом. Вміст ланок мономерів М1 – М4 в складі синтезованих кополімерів визначено за допомогою ПМР спектроскопії. Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 розраховані розрахованим методом для кополімеризації М1:MMA ($r_1 = 0,255 \pm 0,004$, $r_2 = 0,547 \pm 0,014$) практично збігаються з даними отриманими за методом Файнмена-Росса ($r_1 = 0,26$, $r_2 = 0,55$). Згідно з розрахунками за схемою Альфрея-Прайса мономер М1 показав високі значення параметрів $Q = 2,37$ та $e = 1,8$.

Список використаних джерел

- Budyka M., Li V., Gavrihova T. High Energ. Chem., 2014, 48 (6), 376–384.
- Nosova E.V., Lipunova G.N., Stupina T.V., Slepukhin P.A., Valova M.S., Charushin V.N. Rus. J. Gen. Chem., 2014, 84 (9), 1771–1776.
- Волошинець В.А., Маршалок О.І., Ковальський Я.П. Полімер. журн., 2010, 32(4), 367–371.
- Voloshinets V.A., Marshalok O.I., Kovalskiy Ya. P. Polimerniy zhurnal, 2010, 32, 4, 367–371.
- Волошинець В., Маршалок О. Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". 2011, 700, 69–71.
- Voloshinets V., Marshalok O. Visnyk natsionalnogo universytetu "Lvivska politehnika", 2011, 700, 69–71.
- Alfrey C., Price C. J. Polym. Sci., 1947, 2 (1), 101.
- Gordon A.J., Ford R. A. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. Wiley, 1972, 537 p.
- Fineman M., Ross S. J. Polym. Sci., 1950, 5 (2), 259–265.
- Chen H., Liang Y., Chengguo W. J. Mater. Sci., 2005, 40, 609–612.
- Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, 2016, 52(1), 80–83.
- Kharchenko O., Krupka O., Smokal V., Kolendo A. Visnik Kyivskogo natsionalnogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka, 2016, 52(1), 80–83.
- Зильберман Е.Н., Наволокіна Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1984, 224 с.
- Zilberman E.N., Navolokina R.A. Primery i zadachi po himii vysokomolekulyarnykh soedineniy. Moscow, Vysshaja shkola, 1984, 224 p.
- Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A. Polymer Handbook. John Wiley Sons, New York, 1999.

О. Харченко, асп.
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хим. наук,
Д. Гетья, студ.,
О. Крупка, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА С СТИРИЛХИНОЛИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

Дилатометрическим методом изучена кинетика гомополимеризации и сополимеризации 8-метакрилоксистирилхинолинов с метилметакрилатом (1:3). Полимеризацию проводили в растворе ДМФА в присутствии АИБН как инициатора в атмосфере аргона. Строение синтезированных соединений доказано спектральными методами. Определены константы сополимеризации r_1 и r_2 расчетным методом и методом Файнмена-Росса. Рассчитаны значения полярного e и резонансного факторов Q по схеме Альфрея-Прайса.

Ключевые слова: 2-(2-фенилетенил)хинолин-8-ил 2-метилпропил-2-эноат, 8-метакрилоксистирилхинолин, метод Файнмена-Росса, реакционная способность мономеров, схема Альфрея-Прайса, кинетика полимеризации.

O. Kharchenko, PhD-student,
oksana_kharchenko@ukr.net,
V. Smokal, PhD,
D. Getya, student,
O. Krupka, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESES METHACRYLIC POLYMERS WITH STYRYLQUINOLINE FRAGMENT

The side chain methacrylic polymers with different active functional group have been well studied and widely applied in many fields, such as: optoelectronics, nonlinear optics, optical storage materials, biochemicals and medicine. Thus, created these polymers is one of actual problems modern polymer chemistry. The copolymer composition and comonomers units distribution depend on monomer reactivity ratios. Important task during synthesis functional polymers is based on finding the relationship between the composition of copolymers and the composition of the monomer feed in which the monomer-reactivity ratios are the parameters to be determined. This article reports the syntheses of methacrylic monomers and polymers based on them. Kinetics of homopolymerization and copolymerization (1:3) of 8-methacryloxystyrylquinolines with MMA were investigated by dilatometric method. The biggest speed of copolymerization was obtained for monomer with fluorine as substitute, a bit lower for monomer with chlorine as substitute, and the lowest speeds were shown for monomer with bromine as substitute and for 8-methacryloxystyrylquinoline. In general, copolymerizations with M1-4 were carried out to high conversions. The synthesis of homopolymers and copolymers based on 2-(2-phenylethenyl)quinolin-8-yl 2-methylpropil-2-enoate and methylmethacrylate were conducted in 10 % DMF solution with AIBN as radical initiator at 80°C (argon atmosphere). The products of polymerization were characterized by $^1\text{H NMR}$. Constants of polymerization r_1 and r_2 were determined with the Fineman-Ross (FR) and calculation methods and were found to be $r_1 = 0.26 (0.255 \pm 0.004)$, $r_2 = 0.55 (0.547 \pm 0.014)$. Values of resonance factor Q and polar factor e were calculated using Alfrey-Price scheme and were found to be $Q = 2.37$, $e = 1.8$.

Key words: 2-(2-phenylethenyl)quinolin-8-yl 2-methylpropil-2-enoate, 8-methacryloxystyrylquinoline, Fineman-Ross method, reactivity monomers, Alfrey-Price scheme, kinetic of polymerization.