

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 8

УДК 66.095.26+678.76

АСИММЕТРИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
*транс-1-Фенилбутадиена-1,3**А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Т. Н. Федотова*

Проблема получения оптически активных полимеров из мономеров, не содержащих асимметрических углеродных атомов, была разрешена Натта с сотрудниками на примере полимеризации эфиров сорбиновой и стирилакриловой кислот, бензофурана и пентадиена-1,3 [1]. На примере асимметрической полимеризации бензофурана было доказано, что полимерная цепь, образовавшаяся за счет раскрытия двойных связей в бензофурановом кольце, не содержит оптически активных концевых групп и, следовательно, оптическая активность полимера является результатом асимметрической индукции.

В данной работе объектом исследования была асимметрическая полимеризация *транс-1-фенилбутадиена-1,3* (ФБ) литийорганическими соединениями, содержащими оптически активные компоненты.

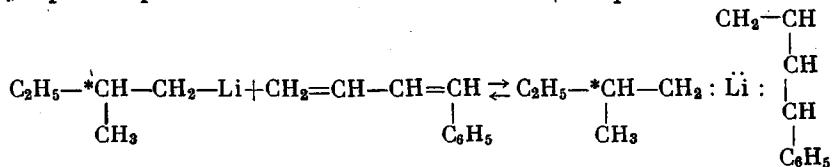
Условия полимеризации и некоторые свойства полифенилбутадиенов

Опыт, №	Молярное отношение мономер : LiR	Температура полимеризации, °C	Выход, %	т. размачк. полимеров, °C	[η]**, мл/2	α_D^{25} (l = 1,5511 дм)	$[\alpha]_D^{25}$	K · 10 ⁻⁵	$\lambda_c, \text{мк}$	$M_w \times 10^{-5} \text{****}$
24*	54	15—20	100	78—90	0,23	+0,005°(CCl ₄) +0,021° (диоксан)	+0,08° +0,33°	— 0,9	— 255,0	0,9—1,0 0,7—0,8
25*	27	15—20	100	63—82	0,18					
15*	54	0	87,5	78—85	0,195	—	—	—	—	1,0—1,1
18*	27	0	61	50—78	0,124	+0,045*** (диоксан)	+0,71°	2,0	258,8	0,65
86	5	15	70	45—58	0,028	-0,095° (CCl ₄)	-1,16°	-3,17	273	—
87	27	15	63,5	90—100	0,065	-0,170° (CCl ₄)	-1,97°	-5,40	282	—
103	27	0	100	96—106	0,086	-0,148° (CCl ₄)	-1,79°	-5,00	270,9	—
94	5	0	64,5	58—68	0,018	-0,041° (CCl ₄)	-0,49°	—	—	—

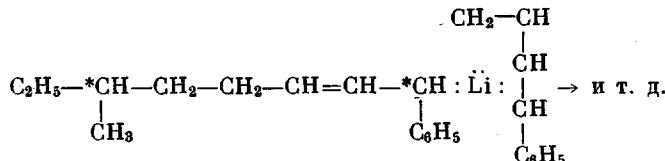
* Полимеризацию проводили в присутствии (*R*)-2-метилбутиллития (взято 4 г мономера, 16 мл гептана, продолжительность полимеризации 43 часа); остальные опыты проведены в присутствии *n*-C₄H₉Li, комплексно связанного с двумя молекулами (*—*)-метилитиолового эфира (взято 3,5 г мономера, 29 мл толуола, продолжительность полимеризации: опыты 86 и 87 — 6,5 час.; опыты 103 и 94 — 72 часа). ** При 25,2° в толуоле. *** Фракция, растворимая в ацетоне. **** Молекулярный вес определен методом светорассеяния.

Полифенилбутадиен (ПФБ), полученный при помощи оптически активного амиллития, характеризуется низкой оптической активностью (см. таблицу). Это объясняется тем, что при полимеризации ФБ (*R*)-2-метилбутиллитием возникновение активного центра полимеризации происходит в результате образования достаточно устойчивого π-комплекса, имеющего плоскую треугольную конфигурацию (*sp*²-гибридизация) [2], в котором

важную роль играет алкильная компонента инициатора:



Из-за высокой внутренней реакционноспособности происходит внутрикоординационная изомеризация и, таким образом, протекает реакция роста цепей:

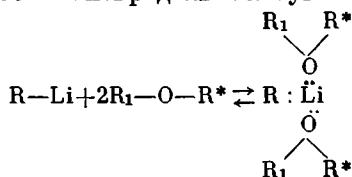


Образование таких комплексов регулирует присоединение мономера к растущей цепи. Однако асимметрический атом углерода 2-метилбутильной группы, как видно из схемы, удален от образующегося асимметрического атома углерода в полимерной цепи. Поэтому индуцирующее влияние его относительно невелико и полимер обладает низкой оптической активностью *.

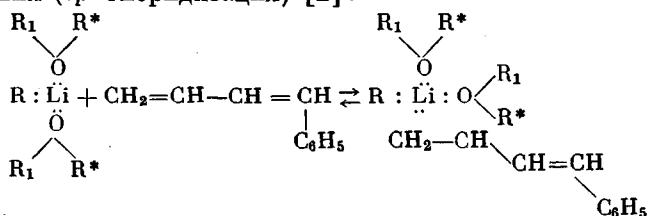
Отношение наблюдаемого вращения полимера к вычисленному по Брауну и Керну [3] вращению концевой группы ($0,016^\circ / 0,0013^\circ = 12,3$) больше единицы. Следовательно, оптическая активность не обусловлена только концевыми группами и асимметрическая индукция действительно имела место.

При полимеризации ФБ в присутствии $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, комплексно связанного с оптически активным ментилэтиловым эфиром, получается полимер со сравнительно высокой оптической активностью (см. таблицу).

Ментилэтиловый эфир играет существенную роль в механизме асимметрической полимеризации, определяя пространственную конфигурацию образующихся асимметрических центров в стадии инициирования и роста цепи. Известно, что соединения, которые имеют основной характер по отношению к литийалкилам (тетрагидрофuran, простые эфиры, амины и т. д.), образуют достаточно устойчивые комплексные соединения (следует подчеркнуть, что эфиры и амины являются более сильными основаниями по сравнению с любыми непредельными углеводородами):



Промежуточным соединением при полимеризации является комплексное соединение лития с высшим координационным числом тетраэдрического строения (sp^2 -гибридизация) [2]:



* При образовании нового асимметрического центра в β -положении по отношению к имеющемуся асимметрическому атому углерода (в нашем случае у 2-метилбутиллития) может происходить частичный асимметрический синтез [4].

В таких комплексных соединениях связь Li—C значительно более поляризована, чем в комплексных соединениях непредельных углеводородов, и сам комплекс малоустойчив. Поэтому, во-первых, реакция внутрикомплексной изомеризации (рост цепи) должна протекать с большей скоростью (что и наблюдалось при полимеризации) и, во-вторых, согласно приведенной выше схеме, при образовании комплекса с молекулой мономера сокомплексующийся эфир, находящийся в непосредственной близости к образующимся при полимеризации асимметрическим атомам углерода, оказывает большое индуцирующее влияние*.

Для качественной оценки оптического вращения полимеров были изучены дисперсии вращения. Поглощение исследуемых образцов полимера

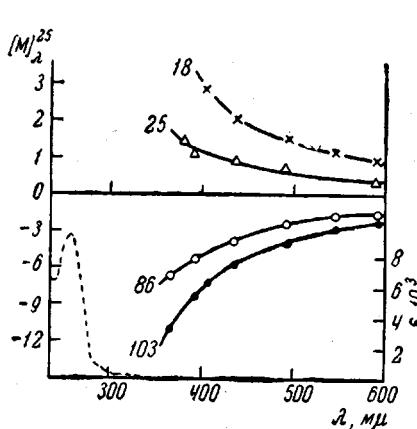


Рис. 1

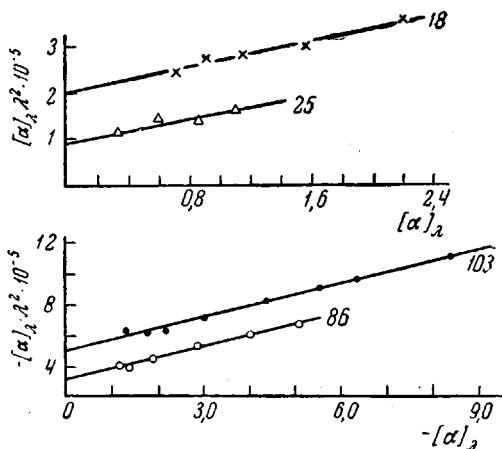


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектр поглощения (пунктирная кривая) в диоксане и кривые дисперсии вращения (сплошные кривые) образцов полифенилбутадиена. Цифры на кривых — номера опытов

Рис. 2. Зависимость $[\alpha]_\lambda \cdot \lambda^2$ от дисперсии оптического вращения $[\alpha]_\lambda$ ряда образцов полифенилбутадиена

в области $\lambda = 258$ мкм настолько интенсивно ($\epsilon > 9000$ из рис. 1), что не позволяет наблюдать эффект Коттона [6] и экспериментально определить λ_c **. Тем не менее, плавные кривые дисперсии вращения (рис. 1) соответствуют одночленному уравнению Друде $[\alpha]_\lambda = K / (\lambda^2 - \lambda_c^2)$, так как зависимость $[\alpha]_\lambda \cdot \lambda^2$ от $[\alpha]_\lambda$ ($[\alpha]_\lambda$ — удельное вращение при длине волны λ) (рис. 2) прямолинейна [7], что позволило вычислить константы уравнения Друде. Хотя константы K изменяются с изменением способа и условий полимеризации, величины λ_c для правоворачивающих полимеров остаются постоянными в пределах экспериментальной ошибки и несколько повышены у левовращающих полимеров *** (см. таблицу). Как известно, для оптически активных насыщенных углеводородов любая оптически активная полоса поглощения расположена в УФ-области далеко за 200 мкм. Этот факт и найденная величина λ_c ментилэтилового эфира, равная 168 мкм

* Повышение полярности связи и анионной активности системы обуславливает увеличение количества 1,2- и 3,4-звеньев [5]. Эти звенья также содержат асимметрические атомы углерода, которые могут вызывать оптическую активность, если их конфигурация находится под влиянием асимметрической индукции.

** Величина λ_c соответствует длинам волн оптически активных полос поглощения тех групп, которые в основном определяют оптическое вращение и непосредственно связаны с асимметрическими атомами углерода.

*** Повышение величин λ_c , по-видимому, обусловлено вкладом во вращение хромофорных $C_6H_5—CH=CH$ -групп, наблюдающихся в УФ-спектрах полимеров с максимумами полос поглощения при 286 и 296 мкм, которые могут быть оптически активными.

и резко отличающаяся от λ_c для образцов полимера, указывают на отсутствие или малое влияние каких-либо групп, перешедших от катализатора, и показывают, что вращение полимера обязано асимметрическим атомам углерода, к которым присоединены фенильные и, по-видимому, C_6H_5-
 $-CH=CH$ -группы с оптически активной полосой поглощения приблизительно при 259 мк. Это хорошо согласуется с УФ-спектром полимера с максимумом поглощения при 258 мк.

Хотя опыты по полимеризации ФБ проводили в условиях, при которых практически исключаются побочные реакции между литийорганическим соединением и ментилэтиловым эфиром, в частности реакция металлации, для полной убедительности в приведенных выше вычислениях и выводах была проведена контрольная полимеризация стирола при тех же условиях*. Полученные нами образцы полистирола, имеющие сравнительно низкие молекулярные веса (1500—2000), не обладали оптической активностью. (Изучалась дисперсия вращения в области 589—365 мк.)

Таким образом, можно однозначно утверждать, что оптическая активность полимера обязана ориентирующему и индуцирующему влияниям (*R*)-2-метилбутильной группы и в еще большей степени — оптически активной добавки, комплексно связанной с литийбутилом.

Экспериментальная часть

транс-1-Фенилбутадиен-1,3 синтезировали по реакции Гриньяра из коричного альдегида и бромистого метила по описанной методике [8]. Выход 80% от теоретич., т. кип. 82,5—83°/11 мм, n_D^{25} 1,6083; по литературным данным [8] т. кип. 83°/11 мм, n_D^{25} 1,6089. ИК-спектры мономера показали полную идентичность со спектрами для *транс*-формы [8].

(*S*)*(—)*-2-Метилбутанол-1. Продажный изоамиловый спирт, содержащий ~10% (*S*)*(—)*-2-метилбутианола-1, многократно фракционировали на ректификационной колонке (~70 теоретических тарелок). Полученный спирт имел следующие константы: т. кип. 128,5—128,7°, $[a]_D^{25} = -5,66^\circ$ (оптическая чистота 97%) [9].

(*S*)*(+)*-Хлор-2-метилбутан получали действием на спирт хлористого тионила. Выход 75% от теоретич., т. кип. 99°, $[a]_D^{25} = +1,54^\circ$ (оптическая чистота 94,5%) [10].

(*R*)*(+)*-2-Метилбутиллитий был получен действием хлорида на мелко нарезанный металлический литий в низкокипящем петролейном эфире при 35—40° в атмосфере сухого аргона [11]. Кислотное титрование показало 52%-ный выход производного лития.

(*—*)-Ментилэтиловый эфир синтезировали из *l*-ментола [12]. Выход 70% от теоретич., т. кип. 105°/24 мм, $[a]_D^{24} = -98,42^\circ$.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Содержимое ампул перемешивали при выбранной температуре определенное количество часов, а затем для разложения катализатора выливали в большой объем метилового спирта. После стояния в течение 12 час. полимер отфильтровывали, трижды переосаждали метиловым спиртом из диоксанового раствора и высушивали в вакууме.

Измерения дисперсии вращения и оптической чистоты проводили на автоматическом спектрополяриметре СП-1 конструкции В. И. Кудрявцева. Точность измерения прибора составляет $\pm 0,003$ — $0,005^\circ$ в области 250—700 мк. Для определения каждого угла вращения по разности положений компенсации прибора с исследуемым раствором и растворителем (при условии одинаковых щелей) производили 6—10 отсчетов.

Выводы

1. Осуществлена асимметрическая полимеризация *транс*-1-фенилбутадиена-1,3 при помощи оптически активных литийорганических катализаторов.

* При асимметрической полимеризации винильных мономеров (стирол, пропилен и т. п.) образуются псевдоасимметрические атомы углерода, и получающиеся полимеры обладают незначительной, но экспериментально определяемой оптической активностью [3] лишь благодаря наличию в цепи этих полимеров оптически активных концевых групп, которые первоначально входили в состав оптически активного катализатора.

2. Доказано, что оптическая активность полимеров обусловлена образованием асимметрических атомов углерода и объясняется ориентирующим эффектом асимметрических составляющих катализитической системы.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
2 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, M. Farina, M. Donati, Makromolek. Chem., **43**, 251, 1961; G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, Makromolek. Chem., **43**, 68, 1961; G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, Chimica e industria, **43**, 529, 1961; G. Natta, L. Porri, S. Valenti, Makromolek. Chem., **67**, 225, 1963.
2. А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомолек. соед., **3**, 1482, 1961.
3. D. Braun, W. Kern, Сб. Химия и технол. полимеров, 1963, № 12, 91.
4. G. J. Fray, N. Polgar, J. Chem. Soc., 1956, 2036.
5. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, **146**, 362, 1962.
6. К. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, Изд. иностр. лит., 1962.
7. P. Doty, F. T. Yang, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 498, 1956.
8. O. Grummit, F. J. Christoph, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3479, 1951.
9. R. M. Ikeda, R. E. Kepner, A. D. Webb, Analyt. Chem., **28**, 1335, 1956.
10. K. B. Wiberg, R. J. Rowland, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1159, 1955.
11. L. Lardicci, L. Conti, Ann. chimica, **5**, 823, 1961.
12. Brühl, Ber., **24**, 3376, 1891.

ASYMMETRIC POLYMERIZATION OF *trans*-1-PHENYLBUTA-1,3-DIENE

A. D. Aliev, B. A. Krentsel, T. N. Fedotova

Summary

The asymmetric polymerization of *trans*-1-phenylbuta-1,3-diene on optically active organolithium catalysts has been investigated. The resultant polymers are optically active. On the basis of a number of calculations, the results of optical rotatory dispersion and of the control polymerization of styrene it has been shown that the optical activity of the polymer is due to the asymmetric carbon atom to which is attached the phenyl group. Schemes for the possible mechanism of the asymmetric polymerization have been presented.