

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 7

1967

УДК 66.095.26:678.76

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕХАНИЗМА  
АСИММЕТРИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
*транс*-1-ФЕНИЛБУТАДИЕНА-1,3

А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель

В предыдущей работе [1] мы сообщили об осуществлении асимметрического синтеза поли-(*транс*-1-фенилбутадиена-1,3) (ПФБ) при помощи оптически активных катализаторов — (R)(+)-2-метилбутиллития (система I) и *n*-бутиллития, комплексно связанного с (—)-ментилэтиловым эфиром (система II). Оказалось, что наибольшей оптической активностью обладают полимеры, полученные при помощи системы II. Эти данные, наряду с доказательством асимметрического синтеза, позволили нам предложить схемы возможного механизма асимметрической полимеризации *транс*-1-фенилбутадиена-1,3 (ФБ) на обеих катализитических системах.

Представлялось интересным сравнить эти два типа оптически активных катализитических систем относительно их способности индуцировать асимметрию в ПФБ.

Статистическое исследование, проведенное Фриппем, Шурчем и Шварцем [2], предполагает две различные гипотезы о механизме асимметрической полимеризации.

1. Механизм асимметрического инициирования и стереоспецифического роста, т. е. такой механизм, при котором асимметрический агент влияет только на первую стадию присоединения мономера. После первой стадии (асимметрическое инициирование) исчезает асимметрическое действие агента. По этому механизму оптическое вращение полимера должно стремиться к нулю с увеличением его молекулярного веса.

2. Механизм асимметрического роста цепи, при котором асимметрический агент все время воздействует прямо на растущую цепь и на каждой стадии роста вероятность образования одной конфигурации превалирует над другой. В этом случае оптическая активность полимеров не должна зависеть от их молекулярного веса.

Фракционирование образцов ПФБ методом фракционного растворения и изучение зависимости оптического вращения от молекулярного веса фракций ПФБ позволили получить некоторые сведения о способности каждой из катализитических систем к образованию асимметрических атомов *d*- или *l*-конфигурации, т. е. о степени асимметричности реакции.

При полимеризации ФБ на системе I оптическая активность получающихся полимеров уменьшается с увеличением молекулярного веса, тогда как на системе II оптическая активность почти не зависит от молекулярного веса (табл. 1). Эти данные дают основание считать, что на системе I полимеризация протекает по механизму асимметрического инициирования, а на системе II — по механизму асимметрического роста цепи. В самом деле, (—)-ментилэтиловый эфир (МЭЭ), являясь более сильным основанием Льюиса по сравнению с ФБ, все время комплексно связан с атомом лития, и поэтому координация мономера в стадии инициирования происходит при непосредственном участии МЭЭ. Исходя из этого, можно счи-

тать, что индуцирующее воздействие асимметрического комплекса передается на мономерное звено во всех стадиях роста цепи без образования σ-связи между оптически активной компонентой катализатора (МЭЭ) и полимерной цепью [1]. При полимеризации ФБ на системе I оптическая активность в первом мономерном звене индуцируется путем присоединения асимметрического алкильного производного катализатора, и с ростом цепи макромолекулы индуцирующее влияние его быстро исчезает.

Таблица 1

Выход и свойства фракций ПФБ

Фракция	I система (опыт 18)			II система (опыт 103)		
	выход, %	$[\eta]_x^*$	$[\alpha]_{390}^{**}$	выход, %	$[\eta]_x^*$	$[\alpha]_{390}^{***}$
Растворимая в ацетоне	63,5	0,09	+2,19°	33,4	0,055	-5,44°
Растворимая в эфире	9,4	0,18	+0,52	18,3	0,074	-6,04
Растворимая в бензole	27,1	0,27	+0,09	48,3	0,090	-5,83

\* При 25,2° в толуоле, 100 мл/г (во всех других опытах применяли эти условия измерений).

\*\*  $l = 1,5511 \text{ дм}, c = 4,13 \text{ в диоксане}$ .

\*\*\*  $l = 1,5511 \text{ дм}, c = 4,548 \text{ в } \text{CCl}_4$ .

Известно также, что при полимеризации диенов на литийорганических катализаторах микроструктура полимеров и стереоспецифичность реакции в значительной степени зависят от ионного характера связи Li—C, реакционной среды и условий полимеризации [3—5]. Поэтому для лучшего понимания не только тонких особенностей механизма асимметрической индукции, но также и механизма стереоспецифической полимеризации было изучено влияние этих факторов на ход асимметрического синтеза ПФБ.

Так, при полимеризации ФБ на системе I были выявлены следующие закономерности (табл. 2). 1. При уменьшении мольного соотношения

Таблица 2

Полимеризация ФБ при помощи (R) (+)-2-метилбутилития  
(Продолжительность полимеризации 43 часа; количество мономера — 4 г;  
растворителя — 16,5 мл, гептан)

№ Опыт	Мольное соотношение ФБ : Li	Температура полимериза- ции, °C	Выход, %	$[\eta]_x$	$[\alpha]_{390}^{**}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}^{***}$	$[\alpha]_{390}^{**} \cdot \bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
24	54	15—20	100	0,23	+0,52°	90—100	49,8
25	27	15—20	100	0,18	+1,02	70—80	74,6
15	54	0	87,5	0,195	+0,84	100—110	88,0
18	27	0	61	0,124	+1,60	65	104,0
23*	37,6	15—20	100	0,075	+0,98	45	42,2
20**	37,6	0	72	0,095	+1,27	50	63,6

\* Полимеризацию проводили в толуоле.

\*\*  $l = 1,5511 \text{ дм}, c = 3,1512 \text{ в диоксане}$ .

\*\*\* Молекулярный вес определен методом светорассеяния.

ФБ: (+)-2-метилбутиллитий (с повышением концентрации катализатора) увеличивается асимметричность реакции \*, т. е. способность катализитической системы индуцировать оптическую активность в полимере. Это объясняется тем, что при высоких концентрациях катализатора, несмотря на

\* Так как оптическая активность образцов ПФБ, полученных на системе I, зависит от молекулярного веса, то для определения относительной степени асимметричности реакции обычно пользуются величиной  $[\alpha] \cdot M$ , где  $M$  — молекулярный вес полимеров [6].

высокую скорость полимеризации, увеличивается число оптически активных катализитических центров, инициирующих асимметрическую полимеризацию. Так как при этом получаются полимеры с меньшим молекулярным весом, то доля образующихся асимметрических атомов углерода определенной конфигурации в полимерной цепи увеличивается, что сказывается на степени асимметричности реакции.

2. С понижением температуры полимеризации повышается асимметричность реакции. Это характерно для данной системы и объясняется пони-

Таблица 3

**Влияние мольного соотношения ФБ : литийбутил на оптическую активность ПФБ \***

Опыт, №	Соотноше- ние ФБ : Li	Выход, %	$[\gamma]_{\text{D}}$	$-[\alpha]_{390}^{**}$	$-K \cdot 10^{-5}$
94	5	64,5	0,018	1,59°	Низкая
107	16,2	100	0,052	6,17	4,84
103	27	100	0,086	6,36	5,00
111	40	95,5	0,089	4,48	3,30
112	54	93	0,134	4,06	3,19

\* Условия полимеризации (приведены и для последующих табличных данных): 0°, продолжительность 72 часа, 3,5 г ФБ, мольное соотношение МЭЭ : Li = 2, растворителя 20 мл (толуол).

\*\*  $l = 1,5511 \text{ см}$ ,  $c = 5,256 \text{ в } \text{CCl}_4$  при 25° (для всех последующих величин  $[\alpha]_{390}$  применяли эти условия измерений).

жением скорости реакции и созданием благоприятных условий для комплексообразования между мономером и катализатором.

3. На асимметричность реакции оказывает некоторое влияние и характер реакционной среды. Так, при проведении полимеризации в толуоле наблюдается уменьшение асимметричности реакции, что связано, по-видимому, с повышением скорости полимеризации за счет увеличения полярности связи Li—C под влиянием π-электронов ароматического ядра растворителя [7].

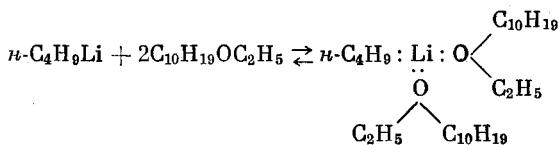
Отличительной особенностью каталитической системы II является наличие электронодонорной добавки — МЭЭ, приводящей ко многим изменениям природы каталитических центров: разрушаются ассоциаты литий-алкила, увеличивается полярность связи Li—C, а тем самым и скорость полимеризации и т. д.

С увеличением мольного соотношения ФБ : бутиллитий, т. е. с уменьшением концентрации катализатора, оптическая активность ПФБ сначала увеличивается, а затем монотонно падает (табл. 3). Такое поведение обусловлено уменьшением скорости реакции, которая вызывает увеличение ее асимметричности \* и молекулярного веса ПФБ. То, что с дальнейшим понижением концентрации катализатора происходит уменьшение оптической активности ПФБ, объясняется не исчезновением индуцирующего влияния МЭЭ, которое в ходе реакции должно оставаться неизменным, а тем, что из-за относительно малых концентраций бутиллития, происходит, по-видимому, значительная сольватация катиона относительно большим количеством ФБ, являющегося в известной мере электронодонорным соединением. Поэтому активные центры, действующие до этого по координационно-анионному механизму и ответственные за асимметричность реакции, превращаются в каталитические участки, действующие по анионному механизму [5].

\* Так как оптическая активность ПФБ, полученных на системе II, не зависит от молекулярного веса, то степень асимметричности реакции выражается или по изменениям величин удельного вращения ПФБ, или, что более точно, по абсолютному значению константы  $K$  из уравнения Друде (из данных концентрационной и температурной зависимостей оптического вращения ПФБ при разных длинах волн и т. д.) [8].

Несмотря на то, что литийорганические соединения образуют с двумя молекулами основания Льюиса (эфир, амин и т. д.) достаточно устойчивые комплексы [9, 10], все же атом лития в литийалкиле является весьма слабым акцептором электронов, ибо даже в присутствии относительно высоких концентраций эфира не весь литийалкил комплексно связан с эфиром [11].

Исходя из этого, мы предполагали, что МЭЭ образует комплекс лишь с небольшой долей литийбутила, а не вошедшая в комплекс часть катализатора самостоятельно ведет обычную (не асимметрическую) полимеризацию. Чтобы предотвратить это, предполагалось сдвинуть константу равновесия реакции вправо добавлением избытка МЭЭ:



Однако следует иметь в виду, что избыток МЭЭ может также участвовать в большей сольватации катиона.

Таблица 4

Влияние мольного соотношения МЭЭ : литийбутил на оптическую активность ПФБ \*

Опыт, №	Соотношение МЭЭ : Li	Выход, %	$[\eta]_x$	$-[\alpha]_{390}$	$-K \cdot 10^{-5}$
102	1	97	0,050	5,12°	4,20
107	2	100	0,052	6,17	4,84
104	4	98	0,053	5,88	4,80
105	6	95	0,056	5,74	4,68
106	8	98	0,053	5,45	4,52

\* Мольное соотношение ФБ : Li = 16,2.

Таблица 5

Влияние температуры полимеризации и характера реакционной среды на оптическую активность ПФБ

Опыт, №	Температура полимеризации, °C	Соотношение ФБ : Li	Выход, %	$[\eta]_x$	$-[\alpha]_{390}$	$-K \cdot 10^{-5}$
90*	15**	5	65	0,015	6,08°	5,00
96*	0	5	61	0,016	5,00	4,48
86	15**	5	70	0,028	4,04	3,17
94	0	5	64,5	0,018	1,59	Низкая
74*	15**	27	60	0,050	6,94	5,50
98*	0	27	75	0,156	6,70	5,20
87	15**	27	63,5	0,065	7,42	5,30
103	0	27	100	0,086	6,36	5,00

\* В качестве растворителя был использован гептан (20 мл).

\*\* Продолжительность полимеризации при 15° = 6,5 час.; при 0° = 72 часа.

Данные табл. 4 показывают, что асимметричность реакции сначала повышается при увеличении мольного соотношения МЭЭ : литийбутил до 2 и понижается при дальнейшем увеличении этого соотношения. Этот факт говорит о том, что: а) до получения комплекса типа  $\text{RLi} \cdot 2\text{MЭЭ}$ , некоторые, не вошедшие в комплекс каталитические центры участвуют в процессе стереоспецифической, но не асимметрической полимеризации (этим

Таблица 6

Влияние объемного соотношения толуол : ФБ на оптическую активность ПФБ \*

Опыт, №	Соотношение толуол : ФБ	Выход, %	$[\alpha]_D$	$-[\alpha]_{390}$	$-K \cdot 10^{-5}$
110	в массе	99	0,040	7,07°	5,28
109	2,5	94,5	0,068	6,57	5,10
103	5,3	100	0,086	6,36	5,00
108	10,0	97	0,110	3,83	2,77

\* Мольное соотношение ФБ : Li = 27.

объясняется наблюдаемое понижение оптической активности ПФБ); б) при концентрациях эфира выше определенного значения ( $MЭЭ : Li > 2$ ) в системе образуются сильно сольватированные эфиром активные катализитические центры (сольватированный катион), действующие по анионному механизму; поэтому, по-видимому, и падает величина оптической активности ПФБ.

На степень сольватации катиона в металлоорганических соединениях влияют как основность среды, так и температура реакции. Поэтому в присутствии сильно сольватирующих агентов (рассвиритель, добавка или мономер) происходит изменение стереорегулярности полимеров с изменением температуры реакции [5].

Так как при сопоставимых условиях понижение температуры вызывало резкое уменьшение выхода ПФБ (следы), то для получения ощущимых количеств ПФБ при  $0^\circ$  продолжительность полимеризации была увеличена до 72 час. (табл. 5). Оказалось, что с понижением температуры уменьшается асимметричность реакции. Это не согласуется с закономерностями, наблюдаемыми для системы I и связано, по-видимому, с тем, что при низких температурах, кроме образования более устойчивых донорно-акцепторных комплексов  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot 2MЭЭ$  происходит дальнейшая сольватация катиона также молекулами растворителя (толуола) или мономера,

влияние мольного соотношения  $MЭЭ : Li$  на относительное содержание 3,4-звеньев ( $C_6H_5\text{CH}=\text{CH-групп}$ ) в образцах ПФБ:

1 — без  $MЭЭ$ ; 2 —  $MЭЭ : Li = 2$ ; 3 —  $MЭЭ : Li = 4$ ; 4 —  $MЭЭ : Li = 8$  (УФ-спектры сняты в диоксане)

образуется некоторое количество свободных ионов, и полимеризация протекает по анионному механизму. При повышении температуры реакции устойчивость комплекса  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot 2MЭЭ$  понижается, и поэтому катион менее сольватируется молекулами толуола, мономера или эфира, связь  $\text{Li}-\text{C}$  носит более ковалентный характер, а полимеризация протекает уже по координационно-анионному механизму, приводящему к увеличению асимметричности реакции.

При изучении влияния характера реакционной среды наблюдаются те же закономерности, что и для системы I (табл. 5).

Чтобы выявить причины этого интересного влияния природы реакционной среды на асимметричность реакции, нами были проведены опыты по

полимеризации ФБ при различных соотношениях толуол : ФБ (табл. 6). Данные табл. 6 дают основание считать, что высказанные предположения о причинах падения оптической активности и асимметричности реакции в толуоле верны.

Кроме того, данными ИК- и УФ-спектроскопии удалось подтвердить [8], что факторы, влияющие на полярность связи Li—C, оказывают действие также и на химическую структуру образующихся полимеров.

Так, по данным УФ-спектроскопии удалось определить относительное содержание 3,4-звеньев в ПФБ, так как винилароматические группы ( $C_6H_5—CH=CH—$ ) имеют характерные полосы поглощения с максимумами у 286 и 296 мк. Эти полосы присутствовали во всех образцах ПФБ, но их интенсивность (содержание 3,4-звеньев) увеличивалась с увеличением полярности связи Li—C (см. рисунок).

Таким образом, приведенные выше данные о влиянии условий полимеризации на асимметричность реакции, свойства и микроструктуру полученных полимеров подтверждают правильность предложенного нами механизма асимметрической полимеризации [1] и наших выводов о влиянии полярности связи литий — углерод на ход асимметрического синтеза ПФБ.

### Выходы

1. Показано, что в случае полимеризации в присутствии (R) (+)-2-метилбутиллития асимметрическая индукция ограничивается главным образом стадией инициирования, в то время как при полимеризации на комплексной системе *n*-бутиллитий — ментилэтиловый эфир осуществляется асимметрический рост полимерной цепи.

2. Методом оптически вращательной способности доказано, что течение процесса асимметрической полимеризации *транс*-1-фенилбутадиена-1,3 по тому или иному механизму определяется структурой литийорганического соединения, а также изменением полярности связи литий — углерод, зависящей от природы мономера и растворителя и от условий полимеризации.

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

Поступила в редакцию  
10 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Т. Н. Федотова, Высокомолек. соед., 7, 1442, 1965.
2. H. L. Frisch, C. Schuerch, M. Schwarz, J. Polymer Sci., 11, 559, 1953.
3. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тилякова, Докл. АН СССР, 146, 362, 1962.
4. С. Е. Н. Bawn, A. Ledwith, Quart Rev. (London), 16, 361, 1962.
5. I. P. Kennedy, A. W. Langer, Adv. Polymer Chem., 3, 508, 1964.
6. M. Farina, G. Bressan, Makromolek. Chem., 61, 79, 1963.
7. Ю. Л. Спирина, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 146, 368, 1962.
8. А. Д. Алиев, Диссертация, 1965.
9. Н. Г. Чернова, Б. М. Михайлов, Ж. общ. химии, 25, 2280, 1955.
10. F. I. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6000, 1960.
11. А. А. Коротков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1957, доклад 66.

### ABOUT SOME PECULIARITIES OF THE MECHANISM OF ASYMMETRIC POLYMERIZATION OF *trans*-1-PHENYLBUTADIENE-1,3

A. D. Aliev, B. A. Krentsel

#### Summary

The asymmetric polymerization of *trans*-1-phenylbutadiene-1,3 was investigated with the help optically active lithiumorganic compounds (R) (+)-2-methylbutyllithium (I) and *n*-butyllithium complex with (—)-methyleneether (II). It was proved that for polymerization on I system the asymmetric induction was limited mainly to the initiating step, while for polymerization on II system the asymmetric growth of the chain took place. Besides it with the help of optical-rotation method it was proved that the way of asymmetric synthesis of polyphenylbutadiene was influenced also by the covalent character of Li—C bond which depended on many factors, such as reaction medium, monomer and catalyst concentrations, reaction temperature and so on. The obtained data confirmed the rightness of the suggested scheme of the mechanism of asymmetric polymerization of *trans*-1-phenylbutadiene-1,3.