

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

## СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 4

УДК 66.095.26:678.744

### О РОЛИ ДОБАВОК ПРИ АСИММЕТРИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *d,l-α-МЕТИЛБЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙАЛКИЛОВ*

*И. Н. Соломатина, А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель*

Осуществление процесса стереоэлективной полимеризации одного из антиподов рацемического мономера с помощью оптически активных катализаторов составляет интереснейшую задачу асимметрического синтеза полимеров, так как позволяет проследить за стадиями стереорегулирования и отбора при стереоспецифической полимеризации и выявить индуцирующее влияние катализитической системы. Это, в частности, представляет интерес для познания элементов механизма действия биокатализаторов.

При стереоэлективной полимеризации рацемических окиси пропилена [1, 2], *цис*-2-бутеноксида [3] и N-карбоксигидрида-D,L-аланина [4] и сополимеризации окиси пропилена с *d,l*-3-фенил- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевым ангидридом [2] или окиси этилена [5] под действием оптически активных цинк- и алюминийорганических соединений были получены оптически активные полимеры с асимметрическими атомами углерода предпочтительной конфигурации в основной цепи.

В настоящее время известен единственный случай стереоэлективной полимеризации рацемических винильных мономеров (4-метилгексена-1, 3-метилпентена-1 и 3,7-диметилоктена-1) в присутствии катализаторов, полученных на основе  $TiCl_4$  или  $TiCl_3$  и *bis*-(*s*-2-метилбутил)цинка [2, 6]. Преимущественная полимеризация одного из антиподов рацемического  $\alpha$ -олефина объясняется различными взаимодействиями между асимметрическим катализитическим центром и каждым из антиподов мономера во время реакции роста цепи. Стереоэлективность данного процесса зависит как от химической структуры мономера, так и от природы катализитической системы. Наибольшая стереоэлективность наблюдается при полимеризации мономеров, содержащих асимметрический атом углерода в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи (3-метилпентен-1 и 3,7-диметилоктен-1), с применением оптически активной цинкорганической компоненты, тогда как алюминий- и индийорганические соединения не дают заметных различий скоростях полимеризации *d*- и *l*-изомеров. Наблюдаемые закономерности стереоэлективной полимеризации рацемических  $\alpha$ -олефинов на вышеуказанной системе объясняются механизмом асимметрического роста цепи (с ростом молекулярного веса фракций полимера не уменьшается их оптическая активность).

Нами было предпринято исследование процесса стереоэлективной полимеризации полярного винильного мономера *d,l*- $\alpha$ -метилбензилметакрилата (МБМА) с помощью оптически активных литийорганических катализитических систем, которые, как известно, являются стереоспецифическими как при полимеризации диенов, так и при полимеризации метакрилатов и акрилатов. Ранее под действием этих катализаторов была осуществлена асимметрическая полимеризация эфиров сорбиновой,  $\beta$ -стирил-[1,2,6] и  $\beta$ -винилакриловой [7] кислот, а также транс-1-фенилбутадиена-1,3 [8, 9].

Выбор МБМА объясняется высокой оптической активностью полимеров, образующихся при полимеризации *d*- или *l*-формы этого мономера ( $[\alpha]_D = 50 - 100^\circ$ , диоксан) [10, 11]. Поэтому даже при малой стереоэлективности процесса можно ожидать заметную величину вращения.

Полученные нами экспериментальные данные (см. таблицу) показывают, что при полимеризации МБМА с помощью двух катализаторов — (*R*) (+)-2-метилбутиллития (система I) и комплекса *n*-бутиллития с двумя молекулами (—)ментилэтилового эфира (МЭЭ) (система II) — не наблюдалось заметного вращения поляризованного света полимерами. Полимеризация протекала с характерными для метакрилатов зависимостями свойств и выхода полимеров от условий реакции. Отсутствие отбора в обоих случаях объясняется тем, что реакция полимеризации протекает по меха-

**Условия полимеризации МБМА и свойства образующихся полимеров**

(Мольное соотношение мономер : бутиллитий (м : к) во всех опытах 0,1 : 0,01)

Опыт, №	Катализическая система	Температура, °C	Время, часы	Конверсия, %	[η] <sub>25</sub> , толуол, дL/g	[α] <sub>380</sub> <sup>25</sup> ***
1	I	-53,5	2	86,0	0,345	0
2	II	-40	1	47,0	0,220	0
3		-40	0,5	15,0	0,208	0
4		-20	1	47,8	0,177	0
5		0	1	14,4	0,112	0
6		+20	1	0,45	--	0
7*		-40	0,5	41,5	0,189	0
8**		-40	0,5	20,0	0,190	0
9*	III	-53,5	1	59,0	0,368	-1,06°
10		-40,0	1	53,0	0,382	-1,67°
11		-30	1	56,6	0,245	-1,02°
12		-20	1	51,1	0,246	-0,87°
13		-10	1	48,5	--	-1,40°
14		0	1	20,1	0,150	--
15***		-40	0,5	30,6	0,205	0
16***		+20	1	66,7	0,05	-0,93°
17	IV	-53,5	2	90,0	0,105	-0,91°
18		-30	2	80,4	--	-0,39°

\* м : к = 0,1 : 0,02. \*\* м : к = 0,1 : 0,0125. \*\*\* Опыты по контрольной полимеризации ММА. \*\*\*\* Измерения дисперсий вращения полимеров проводили на спектрополяриметре ORD/UV-5Jasko, с = 9,6; диоксан, *l* = 0,1 дм.

низму асимметрического инициирования [9], т. е. асимметрическая индукция (отбор предпочтительного антипода) проявляется только в стадии инициирования, а дальнейшая полимеризация предпочтительного антипода может происходить только благодаря последовательному воздействию предпоследнего звена цепи. В нашем случае это заметно не проявляется, хотя известно, что стереорегулярность полимера МБМА ( $C_6H_5MgBr$  при 0°) объясняется влиянием предпоследнего звена при росте полимерной цепи [12]. Несомненно, по этому же механизму протекает асимметрическая полимеризация вышеупомянутых эфиров диенкарбоновых кислот, так как на различных по природе катализитических системах получаются полимеры почти с одинаковым оптическим вращением. Несмотря на то, что в работах [1, 2, 6, 7] нет данных о зависимости величины вращения от молекулярного веса фракций полимеров, которые позволили бы однозначно судить о механизме асимметрического синтеза, однако можно предположить, что при полимеризации эфиров диенкарбоновых кислот на системе I асимметрическое индуцирование на первое мономерное звено происходит под действием оптически активных фрагментов (концевых

групп макромолекул), первоначально содержащихся в катализаторе. По-видимому, дальнейшее индуцирование происходит за счет конфигурации асимметрического атома углерода предпоследнего звена цепи, которая оказывает более сильное влияние, чем в нашем случае, вследствие близкого расположения к новому образующимся асимметрическим атомам углерода и большего участия в стадии комплексообразования. Однако с ростом молекулярного веса этот эффект быстро теряется. Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что при полимеризации МБМА эффект предпочтительного отбора исчезает сразу же после стадии инициирования. То же самое наблюдается при полимеризации МБМА на системе II. Здесь асимметрическая индукция происходит под действием связанного в комплекс МЭЭ только в стадии инициирования, так как все эфиры кислот, так же как и МБМА, являясь более электронодонорными соединениями, чем МЭЭ, уже в момент комплексообразования с катализитической системой вытесняют МЭЭ. Однако на данной катализитической системе, как и на системе I, не происходит дальнейшее индуцирование за счет предпоследнего мономерного звена.

Иные закономерности наблюдаются при полимеризации *транс*-1-фенилбутадиена-1,3 на системе II [9]. Здесь МЭЭ, являясь более электронодонорным соединением, чем мономер, все время комплексован с литиевой компонентой катализатора и оказывает индуцирующее влияние во всех стадиях полимеризации. Оптическое вращение фракций полимера не зависит от их молекулярного веса, что указывает на течение реакции полимеризации по механизму асимметрического роста.

Таким образом, отсутствие оптической активности у поли-МБМА, полученного в присутствии этих систем, по-видимому, обусловлено как вышеуказанным фактом, так и, что не менее важно, удаленным расположением асимметрического атома углерода от основной цепи и малым участием кислорода эфирной группы мономера в стадии комплексообразования одного из антиподов с катализитической системой.

Для подтверждения этого нами были использованы оптически активные донорные добавки — литийалкоголяты (ментоксид- и холестерат лития), которые сами не инициируют полимеризацию, но имеют более основной характер, чем МБМА. О полимеризации под действием алкоголятов лития существуют разноречивые данные [13—15]. Экспериментально доказано, что литийалкоголяты первичных и вторичных спиртов существуют в сильно ассоцииированном состоянии, которое является очень устойчивым [16], тогда как алкоголяты третичных спиртов, по-видимому, вследствие стерических затруднений существуют в малоустойчивой, предпочтительно димерной форме [15—17]. По этой причине метилметакрилат (ММА) полимеризуется в присутствии трет- $C_4H_9OLi$  при температуре выше 10° [15]. Вследствие высокой комплексообразующей способности по сравнению с  $n-C_4H_9Li$  и ковалентного характера связи Li—O полученный полиметилметакрилат (ПММА) обладал высокой степенью изотактичности.

Нами предполагалось, что из-за больших пространственных затруднений литийалкоголяты вторичных спиртов — ментола и холестерина — не будут образовывать ассоциаты и их мономерные формы будут способствовать стереоэлектрической полимеризации МБМА. Однако попытки полимеризации на этих катализаторах при температурах от —50 до 25° оказались безуспешными.

Вайлсом и Байуотером [14] также было показано, что на системе  $n-C_4H_9Li \cdot LiOCH_3$  вследствие взаимного увеличения полярности связей Li—C и Li—O заметно ускоряется полимеризация MMA с образованием полимеров, имеющих большую степень изотактичности по сравнению с ПММА, полученным в присутствии  $n-C_4H_9Li$ . В самом деле, большую стереоспецифичность этой катализитической системы можно объяснить тем, что метакрилаты, содержащие функциональные C = O, C — O — C и

$C=C$ -группы, подвергаются многоцентровой координации на устойчивой комплексной каталитической системе  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}\cdot\text{LiOR}$ , где алкоголят лития является даже лучшим комплексообразователем, чем  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . Такой комплексный катализатор более приемлем для подходящего расположения мономера, так как катион лития (в  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) не обладает достаточной способностью для координации трех атомов. Кроме того, расстояние между катионом лития и ключевым атомом, находящимся в полимерной цепи, слишком велико для оказания влияния на стереорегулярность получаемого полимера.

Исходя из этого, можно ожидать, что оптически активный LiOR всегда будет участвовать в стадиях инициирования и роста при полимеризации МБМА и оказывать индуцирующее влияние на комплексообразование с предпочтительным антиподом.

Характерные кривые дисперсий оптического вращения полимеров в диоксане:

1 — ПММА (опыт 16); 2 — поли-МБМА (опыт 13); 3 — то же (опыт 9); 4 — то же (опыт 10)

Действительно, как видно из таблицы, полимеризация МБМА в присутствии систем  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}\cdot\text{LiOC}_{10}\text{H}_{19}$  (система III) и  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}\cdot2\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OLi}$  (система IV) протекает с большей скоростью, чем в присутствии систем I и II. Характеристическая вязкость увеличивается с понижением температуры, а рентгенограммы необработанных образцов обнаруживают слабые дифракционные кольца. ИК-спектры были идентичны спектрам изотактического ПМБМА [11]. Из плавных кривых дисперсий оптического вращения ПММА, полученного в присутствии систем III и IV, видно (см. рисунок), что наблюдается малая величина оптической активности, которая несколько увеличивается при понижении температуры полимеризации. Эти малые величины вращения нельзя приписать ментоксидным группам, которые могли бы присутствовать в полимерах в результате реакции перезетерификации или в виде концевых групп. Подтверждением служат результаты контрольной полимеризации MMA в присутствии системы III при одинаковых условиях. Незначительное вращение наблюдается только для образцов ПММА, синтезированных при относительно высоких температурах ( $20^\circ$ ), тогда как при низких ( $-40^\circ$ ) оно отсутствует (см. таблицу). Кроме того, кривые дисперсий вращения для ПММА отличаются от таких для поли-МБМА и имеют более пологий характер (см. рисунок). Наблюданное вращение ПММА, полученного при  $20^\circ$ , объясняется реакцией перезетерификации, которая обычно не протекает при низких температурах (под действием LiOR) [13, 15]. Однако как для МБМА, так и для поли-МБМА реакция перезетерификации может быть затруднена вследствие значительных стерических препятствий, которые создают объемные  $\alpha$ -метилбензильные группы. Даже продолжительное нагревание поли-МБМА при  $70^\circ$  в среде водноспиртового раствора КОН не привело к заметному гидролизу его (данные УФ-спектроскопии). Поэтому малую оптическую активность поли-МБМА во всех опытах можно объяснить тем, что во внутримолекулярном взаимодействии в активном центре, ввиду удаленного расположения асимметрического атома углерода от основной полимерной цепи, кислород эфирной группы принимает лишь незначительное участие в комплексообразовании.

На незначительную роль кислорода эфирной группы в стадии комплексообразования указывает также тот факт, что тиоловые эфиры метакриловой кислоты легче поддаются стереорегулированию, что в свою очередь связано с усилением координации на карбонильной группе благодаря воздействию менее электроотрицательного, чем кислород, атома серы [18].

Таким образом, низкая стереоэлективность процесса обусловлена тем, что он протекает с малыми различиями в скоростях образования ди-стереоизомерных комплексов в стадии инициирования при кинетически контролируемой реакции полимеризации. Иными словами, переходные состояния для образования асимметрического комплекса между каталитической системой и каждым из антиподов мономера не различаются, так как их свободные энергии образования приблизительно одинаковы.

### Экспериментальная часть

*d, l*-*α*-Метилбензилметакрилат был синтезирован по известной методике [10]. Мономер имел следующие характеристики:  $n_D^{20}$  1,5044, т. кип. 86°/1 мм. Хроматографическая чистота составляла 99,9% (полиэтиленгликольсукинат, гелий, 50 мл/мин, 190°). Синтез остальных соединений и методы очистки растворителей приведены в [8].

Полимеризацию проводили в откаченных ампулах (10<sup>-4</sup> мм) в блоке. Катализатор загружали в предварительно прогретые в вакууме и заполненные аргоном (чистота 5 ч. на миллион) ампулы, вакуумировали и конденсировали мономер. Комплексные катализаторы III и IV получали из перекристаллизованного природного ментола и необходимого количества *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li непосредственно в реакционных ампулах.

### Выводы

1. Выявлены некоторые стороны механизма стереоэлективной полимеризации *d, l*-*α*-метилбензилметакрилата на оптически активных литийорганических соединениях.

2. Наблюдалась малая степень отбора при полимеризации, которая объясняется значительным удалением асимметрического атома углерода мономера от основной цепи. В этих условиях роль комплексообразования через кислород эфирной группы невелика.

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

Поступила в редакцию  
5 V 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Schulz, Химия и технология полимеров, 1963, № 3, 1.
2. И. Н. Топчиева, Успехи химии, 35, 1788, 1966.
3. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., B2, 1085, 1964.
4. K. Matsuurra, S. Inoue, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 80, 149, 1964.
5. I. Kamata, J. Furukawa, T. Saegusa, Makromolek. Chem., 105, 138, 1967.
6. P. Pino, Химия и технология полимеров, 1967, № 12, 54.
7. T. Tsunetsugu, T. Fueno, J. Furukawa, Preprints of Paper Collected for lectures, vol. 6, mart 1967, Kyoto University.
8. А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Т. Ф. Федотова. Высокомолек. соед., 7, 1442, 1965.
9. А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A9, 1464, 1967.
10. W. Beredjick, C. Schuerch, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2646, 1956; 80, 1933, 1958.
11. K. J. Liu, J. S. Lignowski, R. Ullman, Makromolek. Chem., 105, 8, 1967.
12. I. Ohsumi, T. Higashimura, S. Okamura, Kogyo Kagaku Zassi (Chemistry of High Polymers), 8, 613, 1966.
13. J. Trekowski, D. Lim, J. Polymer Sci., C4, 333, 1963.
14. D. M. Wiles, S. Bywater, Chem. and Ind., 29, 1209, 1963; J. Phys. Chem., 68, 1983, 1964; Polymer, 3, 175, 1962.
15. J. Bača, L. Lochmann, V. Haláska, K. Jüzl, J. Souček, D. Lim, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, Preprint 508.
16. Т. В. Талалаева, Г. В. Царева, А. П. Симонов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 638.
17. T. L. Brown, J. A. Ladd, G. N. Newman, J. Organomet. Chem., 3, 1, 1965.
18. J. Furukawa, Химия и технология полимеров, 1963, № 5, 93.

ABOUT ROLE OF ADDITIVES AT ASYMMETRIC POLYMERIZATION  
OF *d,l*-*a*-METHYLBENZYL METHACRYLATE CAUSED BY LITHIUMALKYLES

*I. P. Solomatina, A. D. Aliev B. A. Krentsel*

S u m m a r y

Polymerization of polar vinyl monomer *d,l*-*a*-methylbenzylmethacrylate caused by organolithium compounds has been studied with purpose to clarify role of different optically active electronodonor additives in stereoselective polymerization of racemic monomers. Polymerization in presence of R(+) 2-methylbutyllithium and of complex *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li·2C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> results in polymer without noticeable rotation. Polymerization in presence of *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li·C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OLi and *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li·2C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OLi where optically active lithium mentholoxide is stronger electronodonor than the monomer, polymerization proceeds on mechanism of asymmetric propagation and results in the polymers with minor rotation. Low degree of selection at polymerization is due to distant position of asymmetric carbon atom from the main chain and minor role of complexing through ester oxygen.