

УДК 541.64:547(315+341)

**АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ
2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНОВ**

**Кузина Н. Г., Прорубчиков А. Ю., Подольский А. Ф.,
Машляковский Л. Н.**

Изучена анионная полимеризация фосфорсодержащих 2-метил-1,3-бутадиенов с нормальными и разветвленными заместителями у атома фосфора в присутствии меченного по ^{14}C *n*-бутиллития или динатрийтетрамера α -метилстирола в тетрагидрофуране при -78° . Выявлена роль структурных факторов и электронных эффектов заместителей в анионной полимеризации исследованных мономеров.

В работах, посвященных исследованию анионной полимеризации окиси диметил-2-метил-1,3-бутадиенилфосфина [1] и О,О-диметил-2-метил-1,3-бутадиен(тион)фосфоната [2, 3], установлено специфическое влияние фосфорсодержащей группировки, способной дезактивировать растущие полимерные цепи вследствие высокой склонности фосфорильного кислорода к комплексообразованию с растущими активными центрами полимеризации. Известно также, что комплексообразующая способность фосфорорганических соединений по отношению к катионам щелочных металлов зависит как от степени нуклеофильности фосфорильной группы, так и от стерических препятствий сольватации, связанных с возможностью экранирования заместителями фосфорильного атома кислорода [4, 5]. При этом часто пространственная доступность фосфорильной группы, а не ее нуклеофильность является решающим фактором, определяющим эффективность сольватации [6–8]. Исходя из этого можно ожидать, что природа заместителя у атома фосфора будет существенно влиять на анионную полимеризацию фосфорсодержащих бутадиенов (ФБ).

С целью выяснения роли структурных факторов в анионной полимеризации ФБ в настоящей работе исследована полимеризация ряда эфиров 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты с нормальными и разветвленными заместителями: метилового (ММБФ), этилового (ЭМБФ), бутилового (БМБФ), изопропилового (*изо*-ПМБФ), третичнобутилового (*трет*-БМБФ), а также ее *бис*-N,N-диметиламида (АМБФ).

Эфиры и амид 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты получали согласно работам [9–12]. Неописанный ранее третичнобутиловый эфир 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты синтезировали аналогичным способом [10, 11] из третичного бутилата натрия и дихлорангидрида 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты в среде третичного бутилового спирта при 50° . Выделяли и очищали мономер фракционированием в вакууме: т. кип. $85-86^\circ/0,1$ мм рт. ст., d_4^{20} 0,9718, n_D^{20} 1,4653; содержание фосфора – найдено, %: 11,95; 11,80; вычислено, %: 11,90. ИК-спектр, см^{-1} (в капле): 1260 (P=O), 1178 (P-O-C), 1585, 1625 (C=C-C=C), 3100 (=CH₂). Хим. сдвиг фосфора δ_P^{31} 7,8 м.д. (в CDCl₃). Синтез инициаторов с радиоактивной меткой ^{14}C *n*-бутиллития и динатрийтетрамера α -метилстирола (ДНТС), очистка ТГФ, проведение полимеризации и исследование полимеров подробно описаны ранее [1].

Анионную полимеризацию ФБ проводили при -78° в ТГФ с использованием в качестве инициаторов меченных по ^{14}C *n*-бутиллития и ДНТС. Исследовали зависимость выхода и ММ полимера, а также эффективности использования инициатора от соотношения начальных концентраций инициатора n_0 и мономера m_0 .

В указанных выше условиях полимеризация ФБ завершается прак-

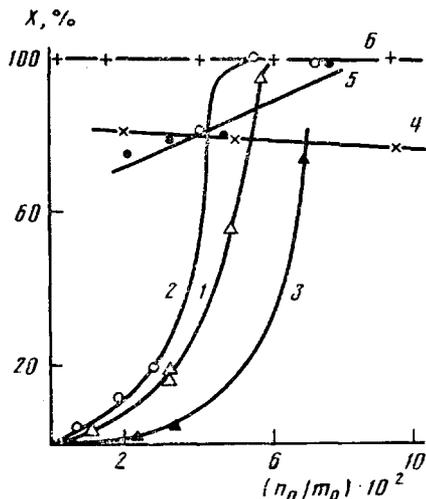


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера X от соотношения начальных концентраций инициатора и мономера при полимеризации в ТГФ при -78° *n*-бутиллитием: 1 – ММБФ, 2 – ЭМБФ, 3 – БМБФ, 4 – *изо*-ПМБФ, 5 – *трет*-БМБФ, 6 – АМБФ

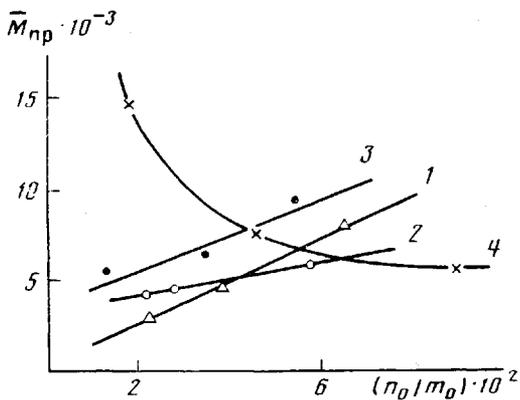


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость \bar{M}_{np} полимеров от соотношения начальных концентраций инициатора и мономера при полимеризации в ТГФ при -78° *n*-бутиллитием: 1 – БМБФ, 2 – ЭМБФ, 3 – ММБФ, 4 – *изо*-ПМБФ, 5 – ММБФ (ДНТС)

тически мгновенно. В случае использования мономеров с разветвленными заместителями (*изо*-ПМБФ, АМБФ и *трет*-БМБФ) полимеризация протекает в гомогенных условиях, в то время как при использовании ЭМБФ и БМБФ полимеры выпадают из раствора в виде окрашенной массы аналогично описанному ранее полимеру О,О-диметил-2-метил-1,3-бутадиенфосфоната [1]. При полимеризации ММБФ, ЭМБФ, БМБФ выход полимера X растет с увеличением отношения n_0/m_0 вплоть до 100% (рис. 1, кривые 1–3), причем при одинаковых значениях n_0/m_0 он уменьшается в ряду ММБФ \approx ЭМБФ $>$ БМБФ. Наибольший (100%) выход полимера для ММБФ и ЭМБФ наблюдается при $n_0/m_0=0,05$, а для БМБФ при $n_0/m_0=0,065$.

Характер отмеченной зависимости глубины полимеризации от соотношения n_0/m_0 свидетельствует о существовании факторов, ограничивающих рост полимерных цепей, однако, как было показано ранее [2], они не связаны с материальной гибелью активных центров полимеризации. Из рис. 1 следует, что значение фактора, ограничивающего рост цепей, увеличивается с повышением нуклеофильности фосфорильной группы в ряду $P(O)(OSCH_3)_2 < P(O)(OC_2H_5)_2 < P(O)(OC_4H_9)_2$. В случае непредельных соединений трехкоординационного фосфора роль сильного нуклеофильного центра выполняет неподеленная электронная пара атома фосфора, вследствие чего их полимеризация по сравнению с $P=O$ -аналогами еще более затруднена. В частности, при полимеризации О,О-диэтил-2-метил-1,3-бутадиенфосфоната в ТГФ при -78° в присутствии ДНТС даже при больших концентрациях инициатора ($n_0/m_0=0,15$) нам удалось получить низкомолекулярный полимер ($[\eta]_{CHCl_3}^{20}=0,045$ дл/г) с выходом $< 55\%$. В то же время степень конверсии мономера ЭМБФ в аналогичных условиях достигает 96% уже при $n_0/m_0=0,056$.

Резкое изменение характера анионной полимеризации алкадиенфосфонатов наблюдается при замене в группе $P(O)(OR)_2$ *n*-алкильных радикалов (CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9) на разветвленные изопропиловый, третичнобутиловый или диметиламидный радикалы, сильно экранирующие атом кислорода (мономеры *изо*-ПМБФ, *трет*-БМБФ, АМБФ). В этом случае и в области низких концентраций инициатора ($n_0/m_0 < 0,02$) выход полимера высок и достигает 70–100% (рис. 1, прямые 4–6), в то время как для ФБ с неразветвленными алкильными заместителями при этих же кон-

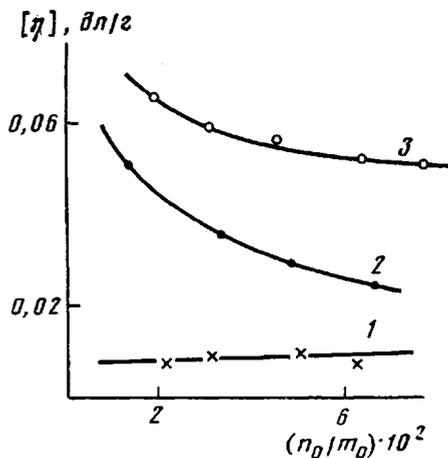


Рис. 3

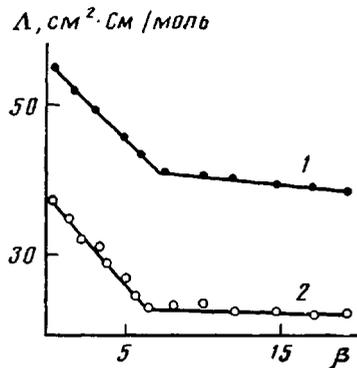


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов полимеров в хлороформе при 20° от соотношения начальных концентраций инициатора и мономера при полимеризации в ТГФ при -78° *n*-бутиллитием: 1 – ММБФ, 2 – *трет*-БМБФ, 3 – АМБФ

Рис. 4. Зависимость эквивалентной электропроводности Λ раствора тетрафенилборнатрия в нитрометане от соотношения β мольных концентраций полимера О,О-диметил-2-метил-1,3-бутадиентрионфосфоната и тетрафенилборнатрия при концентрации последнего $5 \cdot 10^{-3}$ (1) и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2)

центрациях *n*-бутиллития выход полимера $< 5\%$. Соответственно этому наблюдаются и существенные различия в характере изменения ММ полимеров с увеличением концентрации инициатора, причем ФБ с разветвленными заместителями образуют значительно более высокомолекулярные продукты при низких концентрациях инициатора ($n_0/m_0 \leq 0,02$) (рис. 2, 3; таблица).

Анионная полимеризация фосфорсодержащих 1,3-алкадиенов общей формулы



при -78°

R	n_0	m_0	X, %	$M_{\text{расчет}}$	$\bar{M}_{\text{пр}}^*$	F, %
OCH ₃	0,02	1,56	3,0	410	5 570	7,0
	0,05	1,56	14	780	5 720	13,0
	0,08	1,56	98	3 360	9 770	34,0
	0,1	1,56	100	2 750	8 300	33,0
OC ₂ H ₅	0,02	0,96	8,5	830	4 160	20,0
	0,05	1,78	18	1 260	4 480	28,0
	0,1	1,78	96	3 500	6 680	52,0
<i>изо</i> -OC ₃ H ₇	0,02	1,30	84	12 670	14 880	85,0
	0,06	1,40	81	4 380	7 690	57,0
	0,12	1,40	76	2 030	5 720	36,0
OC ₄ H ₉	0,03	1,44	2,0	234	3 500	6,7
	0,05	1,44	4,0	310	4 930	6,0
	0,1	1,54	78	3 130	8 490	37,0
OCH ₃ (S)	0,01	1,56	92	27 590	52 100	53,0
	0,02	1,56	85	12 670	26 850	47,0
	0,05	1,56	87	5 220	8 970	58,0
	0,1	1,56	87	2 600	4 560	57,0

* Среднечисленная ММ, определенная по радиоактивности.

Очевидно, снижение пространственной доступности фосфорильной группы (главного центра сольватации) в случае мономеров с объемистыми разветвленными заместителями у фосфора вызывает уменьшение ее комплексообразующей способности по отношению к противоионам активных центров (несмотря на увеличение нуклеофильности в ряду заместителей $\text{OSN}_3 < \text{OS}_2\text{N}_3 < \text{изо-OS}_3\text{N}_7 < \text{трет-OS}_4\text{N}_9 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$) и, соответственно, уменьшение вклада факторов, ограничивающих рост полимерных цепей. Несмотря на достоверно установленную высокую основность амидов кислот фосфора [7, 8], замена метильного радикала, например в окиси триметилфосфина, на диметиламинные сопровождается уменьшением сольватационных свойств по отношению к катиону Li^+ , хотя при этом наблюдается значительное увеличение нуклеофильности (для указанных выше радикалов $\sum \sigma^+$ изменяется от 2,9 до 3,7, а ΔH^{Li} от 4,4 до 1,9). Полимеризация АМБФ, протекающая со 100%-ным выходом во всем исследованном нами диапазоне концентраций инициатора и мономера (рис. 1, прямая б), является хорошим доказательством определяющего влияния на сольватирующую способность ФБ пространственных условий сольватации и в меньшей степени электронных эффектов заместителей.

Эффективность использования инициатора F и характер ее изменения с повышением концентрации инициатора также зависят от строения заместителей у атома фосфора в ФБ и природы катиона в инициаторе. В случае использования n -бутиллития максимальная величина F существенно меньше, чем при использовании ДНТС, где величина F достигает 100% [1]. Кроме того, при использовании в качестве инициатора n -бутиллития изменение величины F зависит как от нуклеофильности фосфорильной группы, так и от ее пространственной доступности. Так, при полимеризации ММБФ и БМБФ F увеличивается с ростом отношения n_0/m_0 , причем $F_{\text{ММБФ}} > F_{\text{БМБФ}}$, тогда как при полимеризации изо-ПМБФ наблюдается противоположная зависимость (таблица), и при низких концентрациях инициатора F значительно выше, чем для ММБФ и БМБФ.

Таким образом, возрастание комплексообразующей способности фосфорильного кислорода снижает эффективность использования инициатора, а стерические препятствия сольватации, создаваемые разветвленными заместителями, способствуют увеличению выхода полимера и эффективности использования инициатора. Для трет-БМБФ , изо-ПМБФ и АМБФ величины стерических констант заместителей Пальма E_s наибольшие в ряду исследуемых мономеров для изо-ПМБФ и АМБФ (-1,13 и -0,85 соответственно [13]). Как видно из рис. 1 и таблицы, для этих мономеров наблюдаются наибольшие значения X и F .

Полученные результаты показывают, что пространственное экранирование полярной группы $\text{P}=\text{O}$ и уменьшение ее нуклеофильности снижают комплексообразующую способность ФБ и способствуют приближению анионной полимеризации эфиров и амидов 2-метил-1,3-бутадиенфосфоной кислоты к безобрывной, подобно их структурным аналогам — производным изопренкарбоновой кислоты и ММА [14, 15]. Влияние первого эффекта отчетливо видно в случае $\text{N,N-бис-}(\text{диметиламино})\text{-2-метил-1,3-бутадиенфосфоната}$ и $\text{O,O-дитретичнобутил-2-метил-1,3-бутадиенфосфоната}$ (рис. 1, таблица). Влияние второго эффекта четко проявляется при анионной полимеризации в ТГФ $\text{O,O-диметил-2-метил-1,3-бутадиентрионфосфоната}$ (ММБТФ), содержащего вместо полярной группы $\text{P}=\text{O}$ менее склонную к комплексообразованию группу $\text{P}=\text{S}$, что приводит к высоким выходам полимера (~90% при использовании n -бутиллития и 100% в случае ДНТС) [3]. При этом выход полимера и эффективность использования инициатора почти не зависят от величины n_0/m_0 .

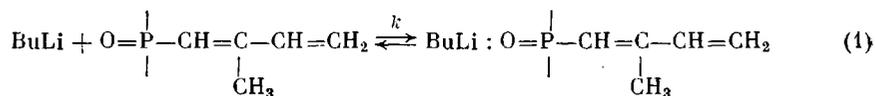
На основании полученных данных по влиянию строения ФБ на их анионную полимеризацию следует допустить, что ограничение роста полимерных цепей обусловлено образованием внутримолекулярных устойчивых, неактивных в реакциях роста комплексов растущих активных центров с фосфорильными группами полимера. Возможность образования

подобного рода комплексов допускается в работах [16, 17] для объяснения низкого выхода и малой ММ полимеров, образующихся при анионной полимеризации триэтилвинилолова и производных стиролсульфокислоты. Предпочтительность образования и более высокая прочность сольватных структур и комплексов натрия с полиидентатными полимерными лигандами по сравнению с мономерными той же природы показана в работах [18, 19].

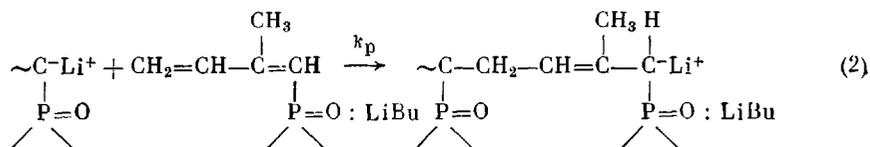
Возможность образования комплексов катиона натрия даже с таким слабым основанием Льюиса, как тионфосфорильная группа, установлена нами при исследовании зависимости эквивалентной электропроводности раствора тетрафенилборнатрия в нитрометане от соотношения мольных концентраций этого соединения и поли-О,О-диметил-2-метил-1,3-бутадиентиионфосфоната (рис. 4). Характер представленных на рис. 4 кривых указывает на стехиометрию (шесть — восемь тионфосфорильных групп на катион натрия) и внутримолекулярный характер взаимодействия катиона с тионфосфорильными группами полимера. Возможность образования подобного комплекса показана авторами работ [20, 21] при исследовании анионной полимеризации окиси этилена и окиси стирола. В этих работах как экспериментально, так и квантово-химическим моделированием доказан внутримолекулярный механизм взаимодействия противоионов растущих активных центров с электронодонорными группами собственной полимерной цепи.

Рост ММ полимеров с увеличением концентрации инициатора (рис. 2, прямые 1—3) при отсутствии материальной гибели активных центров в полимеризующейся системе [2] невозможно объяснить только образованием неактивных в процессах роста внутримолекулярных комплексов. Как следует из экспериментальных данных (рис. 2, прямые 1—3), увеличение молекулярной массы с ростом отношения n_0/m_0 наблюдается только для полимеризации *n*-бутиллитием ФБ с высокой нуклеофильностью (ММБФ, ЭМБФ, БМБФ). Для *изо*-ПМБФ, ММБТФ, обладающих низкой комплексообразующей способностью [7, 8], характерно обычное для анионной безобрывной полимеризации изменение ММ с ростом отношения n_0/m_0 (рис. 2, кривая 4; таблица). Такое же изменение ММ происходит при использовании в качестве инициатора ДНТС (катион Na), менее склонного (по сравнению с катионом Li) к комплексообразованию с фосфорильной группой. В этом случае даже при полимеризации ММБФ имеет место обычное изменение ММ полимера (рис. 2, прямая 5).

Наблюдаемое необычное изменение выхода X и ММ полимеров (рис. 1, 2) можно объяснить следующим образом. При смешении ФБ с *n*-бутиллитием часть последнего может связываться мономером, выступаящим в данном случае в роли электронодонорного растворителя



Такая «закомплексованная» молекула ФБ наряду с обычной будет реагировать с растущими активными центрами по схеме



В результате наличия в полимеризующейся системе (ФБ+*n*-бутиллитий+ТГФ) реакций (1) и (2) в полимерной цепи ФБ будут находиться неактивные в реакции иницирования молекулы исходного *n*-бутиллития. Естественно допустить, что такие молекулы *n*-бутиллития должны взаимодействовать с несколькими фосфорильными группами полимерной цепи, тем самым снижая количество данных групп, участвующих в комплексообразовании с катионом Li растущего активного центра. В конечном итоге

ге это приведет как к повышению выхода полимера, так и к увеличению ММ с ростом отношения n_0/m_0 , что и наблюдается экспериментально (рис. 1, 2).

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют сделать заключение об определяющем влиянии комплексообразующей способности фосфорильной группы на анионную полимеризацию фосфорсодержащих 1,3-бутадиенов. Структурные факторы, препятствующие комплексообразованию (введение разветвленных заместителей, экранирующих фосфорильную группу, замена P=O на P=S), уменьшают вероятность потери активности растущих полимерных цепей и способствуют увеличению выхода и ММ полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузина Н. Г., Машляковский Л. Н., Подольский А. Ф., Охрименко И. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1270.
2. Кузина Н. Г., Машляковский Л. Н., Подольский А. Ф., Охрименко И. С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 23. № 6. С. 423.
3. Кузина Н. Г., Машляковский Л. Н., Подольский А. Ф., Охрименко И. С. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 8. С. 567.
4. Медведев Т. Я. // Химия и применение фосфорорганических соединений. М., 1974. С. 151.
5. Марченко В. Я., Якушин Ф. С., Шатенштейн А. И. // Химия и применение фосфорорганических соединений. М., 1974. С. 203.
6. Марченко В. А., Якушин Ф. С., Цветков Е. М., Кабачник М. И., Шатенштейн А. И. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. № 1. С. 3.
7. Осипенко Н. Г., Петров Э. С., Раннева Ю. И., Цветков Е. М., Шатенштейн А. И. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 9. С. 1956.
8. Осипенко Н. Г., Петров Э. С., Раннева Ю. И., Цветков Е. М., Шатенштейн А. И. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 10. С. 2172.
9. Прорубщиков А. Ю., Кузина Н. Г., Лыков А. Д., Решетов П. Н., Машляковский Л. Н., Ионин Б. И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 8. С. 1793.
10. Машляковский Л. Н., Ионин Б. И. // Журн. общ. химии. 1965. Т. 35. № 9. С. 1577.
11. Машляковский Л. Н., Загудаева Т. А., Ионин Б. И., Охрименко И. С., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 12. С. 2648.
12. Машляковский Л. Н., Макаров К. А., Охрименко И. С., Николаев А. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 6. С. 451.
13. Гальвик И. В., Пальм В. А. // Реакционная способность органических соединений. 1971. Т. 8. № 2. С. 445.
14. Подольский А. Ф., Рахимова С. Р., Уринов Э. У., Аскарлов М. А., Арбузова И. А. // Узб. хим. журн. 1973. № 5. С. 49.
15. Коротков А. А., Мицингендлер С. П. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2145.
16. Платэ Н. А., Мальцев В. В. // Сб. матер. Междунар. симпоз. ИЮПАК по макромолекулярной химии. Т. 2. Будапешт, 1969. С. 27.
17. Whichler S. J., Vach J. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1995.
18. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Щупик А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1653.
19. Барабанов В. А., Давыдова С. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 899.
20. Берлин П. А., Лебедев В. П., Багатурьянц А. А., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1600.
21. Казанский К. С., Спаский Н. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 203.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
15.I.1987

ANIONIC POLYMERIZATION OF PHOSPHORUS-CONTAINING 2-METHYL-1,3-BUTADIENES

Kuzina N. G., Prorubshchikov A. Yu., Podol'skii A. F.,
Mashlyakovskii L. N.

Summary

Anionic polymerization of phosphorus-containing 2-methyl-1,3-butadienes having normal and branched substituents at the phosphorus atom in the presence of ^{14}C -labeled *n*-butyllithium or α -methylstyrene disodium tetramer in THF at -78° has been studied. The role of structural factors and electronic effects of substituents is shown.