

УДК 541.64:547.253.4

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РОЛЬ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРИЛЛИТИЙ-МЕТИЛАЦЕТАТ

© 1993 г. Е. Ю. Меленевская, В. Н. Згонник, Е. Г. Леонтьева, Е. Е. Кевер,
А. В. Якиманский, И. В. Терентьева

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

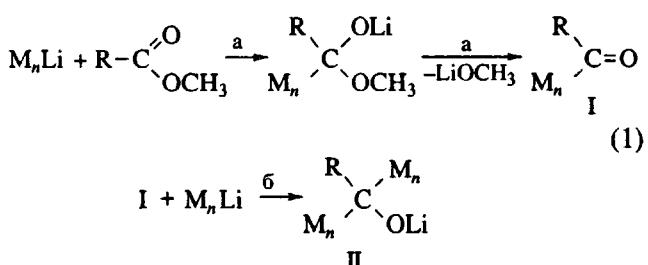
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 23.07.92 г.

Рассмотрен механизм взаимодействия полистириллитиевых цепей различной длины с метилацетатом (МА) в бензоле при комнатной температуре. По данным высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии максимальное содержание полистирола с удвоенной ММ при соотношении $[MA] : [M_nLi] = 0.5$ составляет 80%, что объясняется участием в реакции МА в его ацетальной форме, приводящим к обрыву "живущих" цепей. Вклад побочного направления изменяется в зависимости от природы заместителя у α -углеродного атома концевого звена. Предполагаемый механизм взаимодействия подтвержден квантово-химическими расчетами модельных реакций.

Как известно, "живущие" полимерные цепи на основе стирола и диенов с литиевым противоионом являются достаточно стабильными в неполярных средах для того, чтобы можно было исследовать взаимодействие C-Li связи концевого звена с различными низкомолекулярными соединениями, содержащими две или более функциональные группы. Эти реакции могут приводить к соединению "живущих" цепей в блок- или звездообразные полимеры, т.е. к сшивке цепей. В качестве таких низкомолекулярных реагентов широко используют дигалогениды различного строения, в ряде случаев – сложные эфиры: этилацетат, диметилфталат, а также тетрагалогениды, гексахлордисилазан, дивинилбензол и т.д. [1]. Несмотря на то, что эти реакции широко применяют в практических целях, механизм взаимодействия "живущих" цепей с низкомолекулярными веществами недостаточно изучен.

В настоящей работе мы попытались исследовать реакцию полистириллитиевых цепей со сложными эфирами на примере метилацетата. Предполагалось, что реакция протекает в соответствии со схемой



Конечный продукт II, как было показано [2], инициирует полимеризацию полярных мономеров.

Представлялось целесообразным проверить принципиальную возможность количественного разделения стадий а и б, что позволило бы синтезировать полимерный аллоксид с различными по ММ или природе мономера макромолекулярными лигандами.

Реакцию "живущих" цепей с метилацетатом (МА) проводили в бензоле, при концентрации "живущих" цепей от 0.2 до 2×10^{-4} моль/л и различных соотношениях $[MA] : [M_nLi]$, при комнатной температуре. Варьировали также ММ полистириллития. Оказалось, что количество ПС с удвоенной ММ, который образуется за счет реакции с МА, слабо зависит от соотношения реагентов в интервале от 0.3 до 30 и составляет по данным высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) ~60 - 70%. Максимальное содержание продукта с удвоенной ММ при соотношении $[MA] : [M_nLi] = 0.5$ составляет 80%.

Были предприняты попытки разделить стадии а и б, используя следующие приемы.

1. Разбавленный раствор полистириллития ($[C-Li] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) в толуоле по каплям вводили при -30°C в избыток МА в толуоле (50% МА по объему). В этом случае количество полимера с удвоенной ММ снижалось до 25% по сравнению с приведенными выше значениями. Такой результат указывает на повышенную реакционную способность M_nLi по отношению к кетону I по сравнению с МА. Однако введение второго эквивалента M_nLi к продукту, полученному на первой стадии реакции после полного удаления избытка МА, привело к образованию только 44% полимера с удвоенной ММ. Это может означать, что в результате проведения первой стадии образовалось 44% кетона I или взаимодействие с кар-

бонильной группой I не является единственным направлением реакции б.

2. Была снижена реакционная способность полистириллития за счет реакции его с 1,1-дифенилэтиленом (ДФЭ). Оказалось, что при эквивалентном соотношении реагентов $M_nCH_2CPh_2Li$ расходовался полностью, о чем можно судить по быстрому исчезновению окраски; однако содержание продукта с удвоенной ММ не превышало 5%. Введение полистириллития на второй стадии не привело к увеличению доли полимера с удвоенной ММ. При этом интенсивность окраски введенного полистириллития не изменялась в течение 1 сут даже в присутствии ТГФ. Это позволяет считать, что продукт взаимодействия $M_nCH_2CPh_2Li$ с МА не содержит кетонной группы.

3. Учитывая данные работы [3], согласно которым при реакции CO_2 с лиофилизованным комплексом полистириллития с N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА) происходит количественное превращение "живущих" цепей в соответствующую кислоту, мы осуществили реакцию в аналогичных условиях с парами МА. Это взаимодействие, судя по исчезновению окраски, как и в растворе, протекает мгновенно.

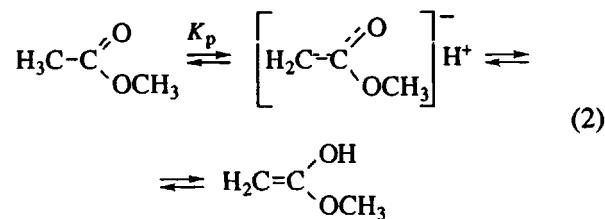
Сопоставление опытов 1 и 2а (табл. 1) позволяет утверждать, что ассоциированное состояние "живущих" цепей способствует образованию полимера с удвоенной ММ. Этот вывод основан на том, что при комплексообразовании M_nLi с ТМЭДА происходит дезагрегация "живущих" цепей в растворе [4, 5]. Проведение стадии (схема 1, опыт 2) в растворе при введении эквимолярной порции полистириллития приводит к образованию ПС с удвоенной ММ в таком же количестве, как при проведении реакции с большим избытком МА в растворе постадийно при пониженной температуре. Эти результаты означают, что полимерный кетон I, образующийся на стадии а (схема 1), является не единственным продуктом этой реакции, т.е. функционализация M_nLi происходит на ~40%.

Предположение о том, что ММ полимерной цепи влияет на реакционную способность карбонильной группы, маловероятно, поскольку, судя по скорости исчезновения окраски полистириллития на стадии (схема 1, опыт 2), взаимодействие с полимерным кетоном протекает мгновенно.

Существенно, что по данным ТСХ [2] в продуктах взаимодействия M_nLi с МА в различных условиях происходит образование полимера с исходной ММ, не содержащего функциональной группы в количестве ~20 - 60%, что невозможно объяснить присутствием примесей в МА. По-видимому, основное направление, представленное схемой (1), не является единственным, что наиболее очевидно в случае реакции с RCH_2CPh_2Li .

Для объяснения полученных экспериментальных данных нами была допущена возможность

участия протонов метильной группы ацетатного радикала вследствие равновесия между основной (карбонильной) и ацетальной формами (в случае сложного эфира) и кетоном и енольной формой для второй стадии реакции



Низкое значение K_p обеспечивает преимущественное взаимодействие M_nLi с карбонильной формой МА, т.е. в направлении образования полимера с удвоенной ММ (основная реакция). Однако одновременно с этим некоторая доля M_nLi реагирует с ацетальной формой МА, что приводит к образованию дезактивированного полимера с исходной ММ, не содержащего функциональных групп (побочная реакция). Это позволяет объяснить полученные экспериментальные результаты: независимо от соотношения [МА] : [Li] образуется ~65 - 70% полимера с удвоенной ММ (по данным ВЭЖХ); кроме того, из данных ТСХ [2] следует, что в каждом опыте присутствует ПС с исходной ММ, не содержащий функциональных групп.

Если реакция между МА и M_nLi проводится в условиях, обеспечивающих образование преимущественно продукта I, то на второй стадии также имеет место аналогичное (2) равновесие, причем K_p енолизации, вероятно, имеет большую величину, чем для равновесия (2). Это может объяснить увеличение доли ПС с исходной ММ в случае проведения реакции в две стадии: 45 - 50% вместо 65 - 70% для одностадийной реакции.

В случае реакции RCH_2CPh_2Li с МА, последний выступает в ацетальной форме, образуя дезактивированный полимер. Экспериментальные данные показывают, что 90 - 95% полимера имеет исходную ММ, и к нему не присоединяется свежая порция M_nLi . Следовательно, снижение нукле-

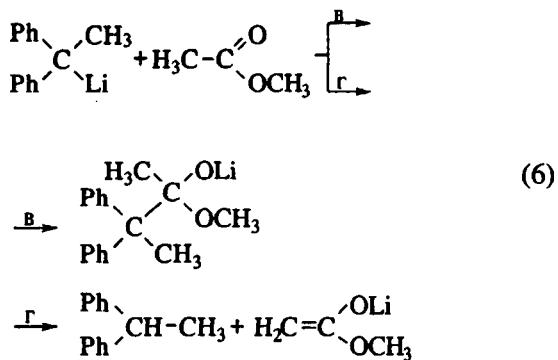
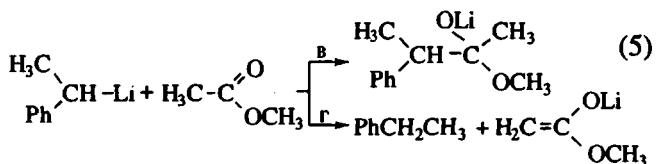
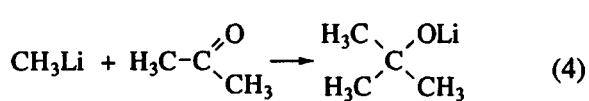
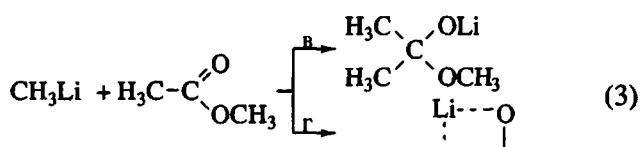
Таблица 1. Результаты анализа продуктов реакции методом ВЭЖХ для различных модификаций концевого звена полистириллития

| Опыт, № | M_nLi , лиофилизованный | Содержание ПС с (ММ) ₂ , % |
|---------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | RLi | 25 |
| 2а | RLi · ТМЭДА | 5 |
| 2б | Продукт I + RLi, бензол | 40 |
| 3 | RCH_2CPh_2Li | 5 |

Примечание. R = втор.- $C_4H_9(CH_2CPhH)_n$.

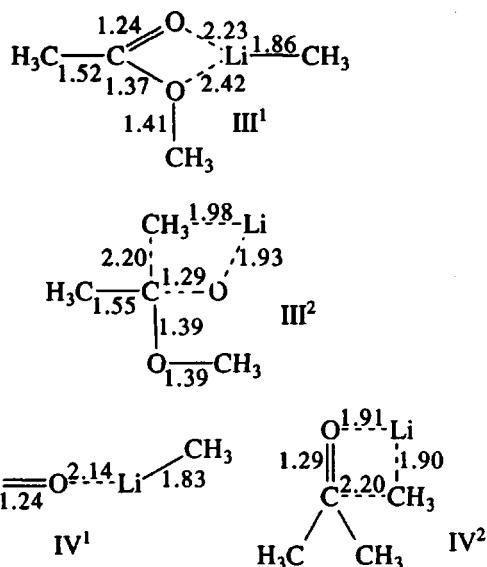
фильности концевого звена и стерические затруднения вызывают понижение реакционной способности и процесс в основном протекает с участием более активной ацетальной формы МА.

Чтобы оценить, насколько вероятно и конкурентоспособно побочное направление реакции с участием группы CH_3 ацетатного радикала по сравнению с основным, были проведены кванто-химические расчеты объектов, моделирующих с различной степенью приближения рассматриваемые реакции.



Остановимся сначала на результатах, полученных для систем метиллитий–метилацетат (III) и метиллитий–ацетон (IV). Оптимизированная геометрия предреакционных комплексов, отвечающих этим системам (III^1 и IV^1), и переходных

состояний (структуры III^2 и IV^2) показана ниже (межатомные расстояния в Å).



Некоторые из других характеристик тех же систем – заряды на атомах q , теплоты образования ΔH_f и активационные барьеры ΔE^\ddagger , представляющие собой разности ΔH_f переходных состояний и соответствующих предреакционных комплексов приведены в табл. 2.

Термодинамическая выгодность того или иного направления реакций (3) – (6) была оценена на основании сопоставления теплот образование исходных и конечных веществ в результате реализации процессов (3) – (6). Значения теплот образования соответствующих соединений представлены в табл. 3. Ниже приведены суммарные энталпии ΔQ рассматриваемых реакций.

| Реакция | (3в) | (3г) | (4) | (5в) | (5г) | (6в) | (6г) |
|--------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|------|
| ΔQ , кДж/моль | -57.17 | -77.6 | -33.24 | 44.36 | -18.38 | 159.68 | 10.4 |

Данные, полученные для систем метиллитий–метилацетат (III) и метиллитий–ацетон (IV), позволяют сравнить энталпии образования переходного состояния в этих системах: разница составляет всего 3.77 кДж/моль в пользу реакции (4). Это подтверждает вывод о близкой реакционной способности сложного эфира и кетона и указывает

Таблица 2. Характеристики систем метилацетат–метиллитий (III) и ацетон–метиллитий (IV), рассчитанные методом МПДМ

| Структура | Заряд q на атомах | | | | | ΔH_f , кДж/моль | ΔE^\ddagger , кДж/моль |
|------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| | Li | $\text{O}_{\text{C=O}}$ | O_{CH_3} | $\text{C}_{\text{C=O}}$ | $\text{C}_{\text{CH}_3\text{Li}}$ | | |
| III ¹ | 0.2001 | -0.2618 | -0.3020 | 0.3591 | -0.2639 | -442.19 | |
| III ² | 0.4286 | -0.4691 | -0.3453 | 0.4681 | -0.3124 | -309.53 | 132.66 |
| IV ¹ | 0.2140 | -0.2553 | - | 0.2387 | -0.2806 | -285.64 | |
| IV ² | 0.4138 | -0.4747 | - | 0.3286 | -0.2996 | -156.77 | 128.88 |

Таблица 3. Термодинамические характеристики образования ацетата метиллithия и побочных реагентов в реакциях (3) - (6)

| Соединение | ΔH_f , кДж/моль |
|--|-------------------------|
| CH_3Li | -5.85 |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ | -369.64 |
| CH_4 | -49.94 |
| $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}_2=\text{C}-\text{OCH}_3$ | -403.16 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{Ph}-\text{CH}-\text{Li} \end{array}$ | 21.81 |
| $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | 36.94 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{Li} \end{array}$ | 142.08 |
| $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ | 186.05 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OLi})_2$ | -432.66 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$ | -206.21 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OLi}$ | -245.30 |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{Ph}-\text{CH}-\text{C}(\text{OLi})(\text{OCH}_3) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | -303.47 |
| $(\text{Ph})_2-\text{C}(\text{OLi})-\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_3$ | -67.88 |

на принципиальную невозможность полного разделения стадий, несмотря на то, что термодинамически взаимодействие метиллithия со сложным эфиром (реакция (3в)) является более выгодным,

чем с ацетоном (реакция (4)). Сопоставление термодинамической выгодности основного (3в, 5в, бв) и побочного (3г, 5г, бг) направлений реакции указывает даже на предпочтительность последней. Правда, если для метиллithия, как модельного соединения, значения ΔQ направлений (3в) и (3г) достаточно близки, то для α -метилбензиллithия, моделирующего концевое звено полистириллithия, обсуждаемое различие становится весьма значительным (5в, 5г) в пользу побочной реакции.

Для 1,1-дифенилэтиллithия протекание основной реакции (бв) крайне маловероятно, поскольку побочная реакция (бг) значительно выгоднее. Это находится в полном соответствии с экспериментом, когда в результате реакции "живущих" цепей с концевым звеном 1,1-дифенилэтилена с метилацетатом образуется ~95% ПС с исходной ММ, не содержащей функциональной группы.

Подводя итог, следует подчеркнуть, что процесс взаимодействия связи C-Li с метилацетатом протекает в зависимости от природы заместителей у атома углерода преимущественно по одному из рассматриваемых направлений. Однако активационные характеристики процесса образования аддукта метиллithия со сложным эфиром и кетоном мало различаются, как и термодинамические, что делает принципиально невозможным количественное разделение стадий а и б.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hsieh H.L.* // Rubber Chem. and Technol. 1976. V. 49. N. 5. P. 1305.
2. *Меленевская Е.Ю., Леонтьева Е.Г., Згонник В.Н., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Ленинград, 1990. С. 35.
3. *Quirk R.P., Yin J.* // Polym. Prepr. 1987. V. 28. N. 1. P. 401.
4. *Young R.N., Quirk R.P., Fetters L.J.* // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 56. P. 1.
5. *Quirk R.P., McFay D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. N. 5. P. 827.

The Relative Importance of Competing Reactions in a Polystyryllithium–Methyl Acetate System

E. Yu. Melenevskaya, V. N. Zgonnik, E. G. Leont'eva, E. E. Kever,
A. V. Yakimanskii, and I. V. Terent'eva

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, S. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The subject discussed in this paper is the mechanism of interaction of polystyryllithium chains of various lengths with methyl acetate (MA) in benzene at room temperature. According to the data of exclusion HPLC, the maximum content of polystyrene with doubled molecular mass at a [MA] to $[\text{M}_n\text{Li}]$ ratio of 0.5 is 80%, which is explained by the acetal form in which MA is involved in the reaction, and which terminates the "living" chains. The contribution of side reactions varies depending on the nature of the substituent at the α -carbon atom of the terminal unit. The suggested mechanism of interaction is confirmed by quantum chemical calculations of the model reaction.