

УДК 541.64:542.952:547.315.2

СТРОЕНИЕ БУТАДИЕН-ТОЛУОЛЬНЫХ ТЕЛОМЕРОВ И ЕГО СВЯЗЬ С ПРОБЛЕМОЙ 1,2/1,4-РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ В АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ¹

© 2000 г. Э. В. Кристальныи, А. А. Арест-Якубович

Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова"
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 07.04.99 г.

Принята в печать 02.08.99 г.

С помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C исследовали структуру низших теломеров, образующихся при полимеризации бутадиена в толуоле под действием гомогенного натриевого инициатора в условиях высокой интенсивности передачи цепи на растворитель. Найдено, что концевые бутадиеновые звенья теломеров, образующиеся в результате переноса протона от растворителя, имеют полностью 1,4-структуру в отличие от преимущественно 1,2-структур внутренних звеньев. Полученные результаты показывают, что структура формирующегося в цепи полимера мономерного звена не задается жестко конфигурацией растущего конца цепи, а определяется переходным состоянием соответствующего элементарного акта.

Полимеризация бутадиена в толуоле в присутствии металлического натрия была, по-видимому, первым примером передачи цепи на растворитель в ионной полимеризации [1]. С тех пор этот процесс, инициированный как металлическим натрием, так и его соединениями, получил широкое распространение в промышленном синтезе низкомолекулярного ПБ [2–4].

Еще в ранней работе [5] было отмечено, что структура низших теломеров бутадиена с толуолом отличается от структуры высокомолекулярного ПБ, полученного в тех же условиях, повышенным содержанием 1,4-звеньев. Наиболее подробное исследование структуры теломеров описано в работе [6]. С помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C в этой работе было установлено, что структура концевого звена в бутадиен-толуольном теломере, полученном с натриевым инициатором в присутствии небольших количеств ТГФ, резко отличается от структуры внутренних звеньев: концевые звенья, образующиеся в результате присоединения протона, имели полностью 1,4-структуру при отношении *транс* : *цис* = 85 : 15, в то время как внутренние звенья в согласии с другими литературными данными [7] содержали лишь 20% 1,4-звеньев при соотношении *транс* : *цис* = 60 : 40.

Все описанные до сих пор результаты были получены в среде ТГФ или в присутствии заметных его количеств, поскольку до последнего времени синтез растворимых в углеводородах несolvатированных натрийорганических инициаторов не был известен. Сейчас, когда появилась возможность синтеза растворимого натриевого инициатора в отсутствие каких-либо добавок [8], представлялось важным исследовать теломеризацию бутадиена полностью в углеводородной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка исходных веществ и синтез 2-этилгексилнатрия (инициатора) описаны в предыдущих работах [8, 9]. Полимеризацию бутадиена в толуоле проводили в запаянных вакуумированных стеклянных ампулах при 30°C. Типичная концентрация инициатора составляла 8 ммоль/л, мономера 2.4 моль/л. После окончания полимеризации ампулу вскрывали, процесс обрывали добавлением метанола и растворитель удаляли откачкой в вакууме при комнатной температуре. Из полученного после удаления растворителя продукта ($M \approx 1000$) низкомолекулярную фракцию выделяли отгонкой в вакууме в ампулу, охлаждаемую жидким азотом, при давлении 0.133 Па и температуре 40°C. Состав этой фракции определяли методом ГПХ на гель-хроматографе "Waters 200" и методом ГЖХ на хроматографе "Цвет-1" с пламенно-ионизационным детектором на колонке с

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32776), а также Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского общества (проект 96-03-016).

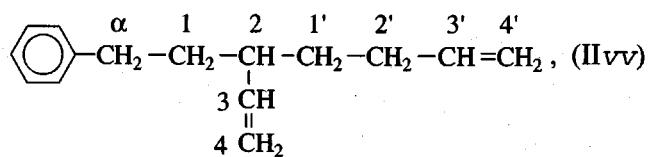
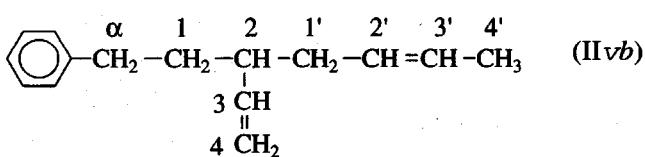
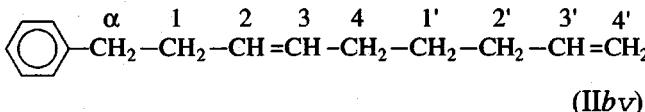
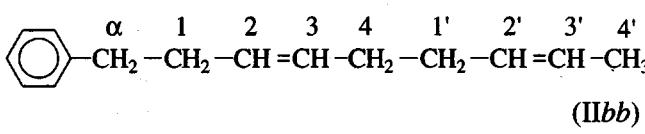
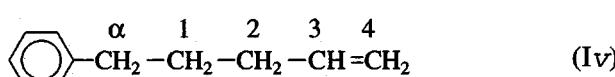
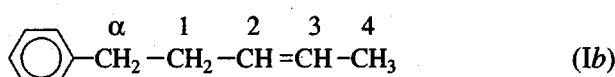
полифенилметилсилоксаном на целите при 160°C (газ-носитель азот).

ИК-спектры снимали на спектрометре PYE Unicam PU 9512. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записывали на ЯМР-спектрометре "Bruker 200-SX" при 200.13 МГц и 50 МГц соответственно в растворе CDCl_3 . Хим. сдвиги измеряли от тетраметилсила.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В выделенной из полимера низкомолекулярной фракции по данным ГПХ содержатся два компонента с $M = 100$ – 200 , что примерно соответствует бензильному радикалу с присоединенными к нему одной или двумя молекулами бутадиена (расчетные ММ составляют 145 и 199 соответственно). Соотношение компонентов $\sim 90 : 10$. Это соотношение является только ориентировочным, учитывая значительное перекрывание пиков.

По данным ГЖХ в выделенной фракции также содержатся два компонента (два хорошо разрешенных пика на хроматограмме), причем отношение количества более летучего компонента к менее летучему $\sim 85 : 15$. Таким образом, на основании хроматографических данных можно считать, что выделенная фракция состоит из продуктов присоединения к толуолу соответственно одной ($\sim 85\%$) и двух молекул бутадиена ($\sim 15\%$). Теоретически возможные структуры этих продуктов представлены следующей схемой:



где b обозначает звено 1,4-структуры (бутеновое), а v – звено 1,2 (винильное).

Для выяснения того, какие структуры реально образуются в изучаемой системе, были сняты спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H низкомолекулярной фракции (рис. 1). Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C (рис. 1a) сделано на основании работ [6] и [10]. Указанные на спектре цифры соответствуют номерам атомов на приведенной выше схеме.

В спектре ЯМР ^{13}C отсутствуют сигналы 138.6, 35.4 и 30.8 м.д., которые отнесены в работе [6] к атомам углерода C_3 , C_α и C_2 соответственно в теломере IV. Согласно работе [10], сигналы 138.6 и 30.8 м.д. вообще характерны для концевых винильных групп независимо от длины предшествующей цепи. Следовательно, их отсутствие указывает и на то, что в теломере нет структур IIvb и IIvv. В то же время в спектре присутствуют сигналы углеродов ароматического кольца (142.7, 128.4 и 125.7 м.д.), концевой метильной группы в α -положении к двойной связи (17.9 и 12.7 м.д. для транс- и цис-групп), внутренних двойных связей $-\text{CH}=\text{CH}-$ (сигналы в области 131–129 и 126–124 м.д.) и внутренней винильной группы (142.6, 114.6 и 43.6 м.д. для углеродов C_3 , C_4 и C_2 соответственно в структуре IIvb).

Таким образом, из шести теоретически возможных структур реально присутствуют только три: "бутеновая" структура (Ib) для мономерной фракции и смесь структур IIbb и IIvb – для димерной.

Эти выводы подтверждаются спектрами протонного ЯМР (рис. 1б), согласно которым отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов группы CH_3 (1.69–1.64 м.д.) и протонов фенильной группы (7.34–7.20 м.д.) близко к 3 : 5, а метиленовых протонов бензильной группы (2.7–2.55 м.д.) к фенильным – к 2 : 5. Из этого следует, что все молекулы выделенного теломера содержат начальную бензильную и концевую метильную группы. Кроме того, это показывает, что по крайней мере на начальных стадиях передача цепи происходит с участием подвижных протонов метильной группы толуола, а не ароматического кольца. Аналогичный вывод был сделан ранее на основе исследования ИК-спектров теломеров [11].

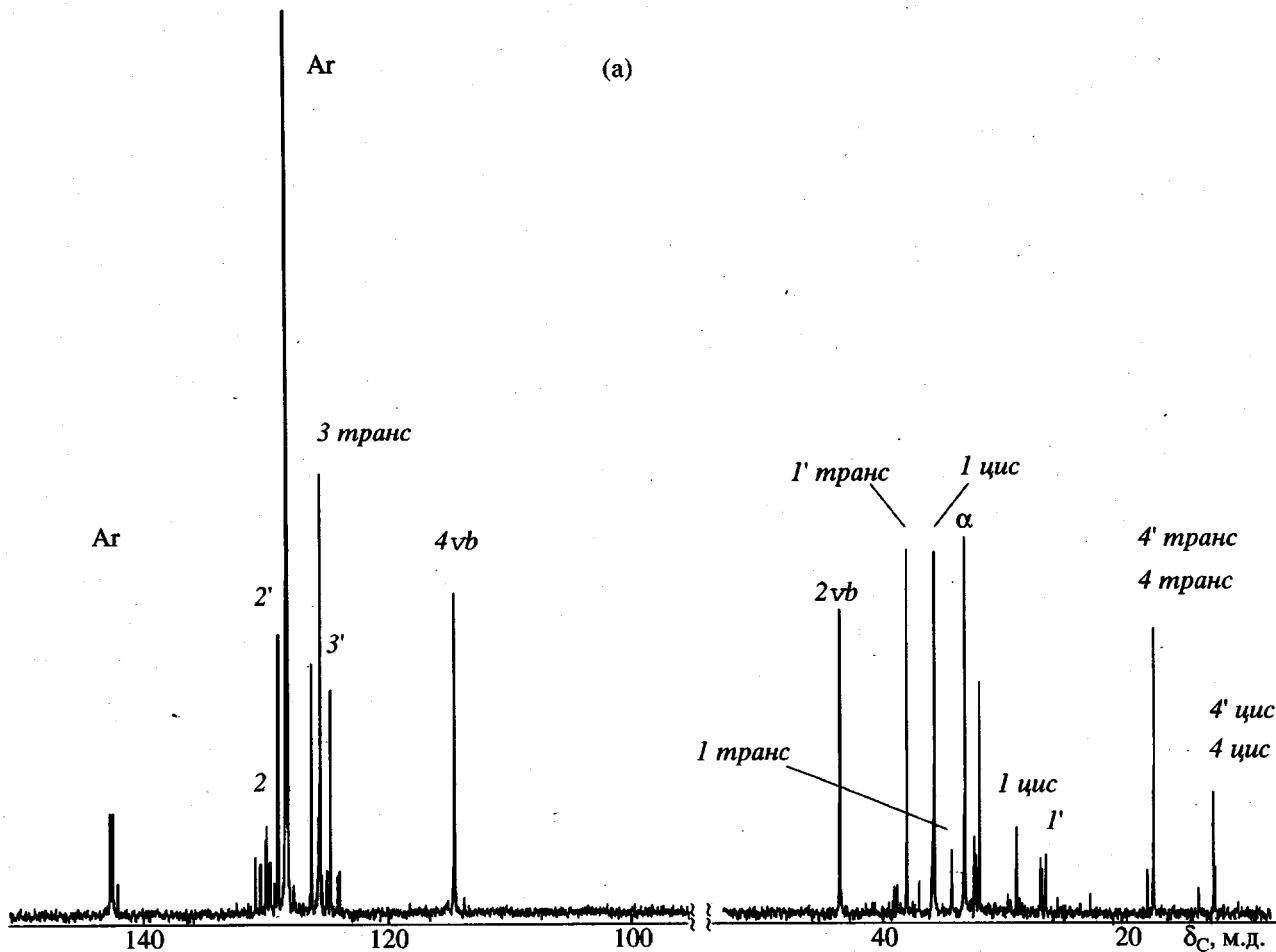


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C (а) и ЯМР ^1H (б) бутадиен-толуольного теломера.

Таким образом, концевое бутадиеновое звено в теломере имеет структуру 1,4-, а внутренние звенья (в том числе соседнее с концевым) содержат значительную долю 1,2-структур. Это согласуется с результатами работы [6], в которой реакцию осуществляли в присутствии полярной добавки – ТГФ. Следовательно, независимо от того, идет ли процесс в чисто углеводородной среде (как в настоящей работе) или в среде с добавкой ТГФ (как в работе [6]), концевое звено, образующееся в результате присоединения протона при передаче цепи на толуол, всегда имеет 1,4-структуру в отличие от смешанной структуры внутренних звеньев, образующихся при присоединении бутадиена.

Приведенные результаты имеют самое непосредственное отношение к проблеме стереорегулирования, которая является одной из ключевых в механизме полимеризации диеновых мономеров.

Из общих соображений ясно, что диеновый мономер может присоединиться к растущей цепи

только концевым углеродным атомом с регенерацией сопряженного активного центра кротильного типа; присоединение мономера средними атомами с образованием изолированной группы $-\text{CH}_2\text{Y}$ (Y – противоион либо, в случае свободно-ионной полимеризации, пара электронов) крайне невыгодно из-за большой потери энергии сопряжения в активном центре [12]. Таким образом, возникновение 1,2- или 1,4-струкутуры мономерного звена определяется тем, к какому из атомов растущего конца цепи присоединяется следующая молекула мономера: присоединение к концевому углеродному атому дает 1,4- (цис- или транс-) структуру, а к третьему от конца атому – 1,2-струкутуру.

Для радикальной полимеризации была установлена хорошая корреляция между относительным содержанием 1,2- и 1,4-структур в ПБ и распределением плотности неспаренного электрона в растущем кротильном радикале [12]. Однако в анионной полимеризации ситуация оказалась более сложной; в частности, оказалось, что место присоединения к активному центру в ряде случаев зависит

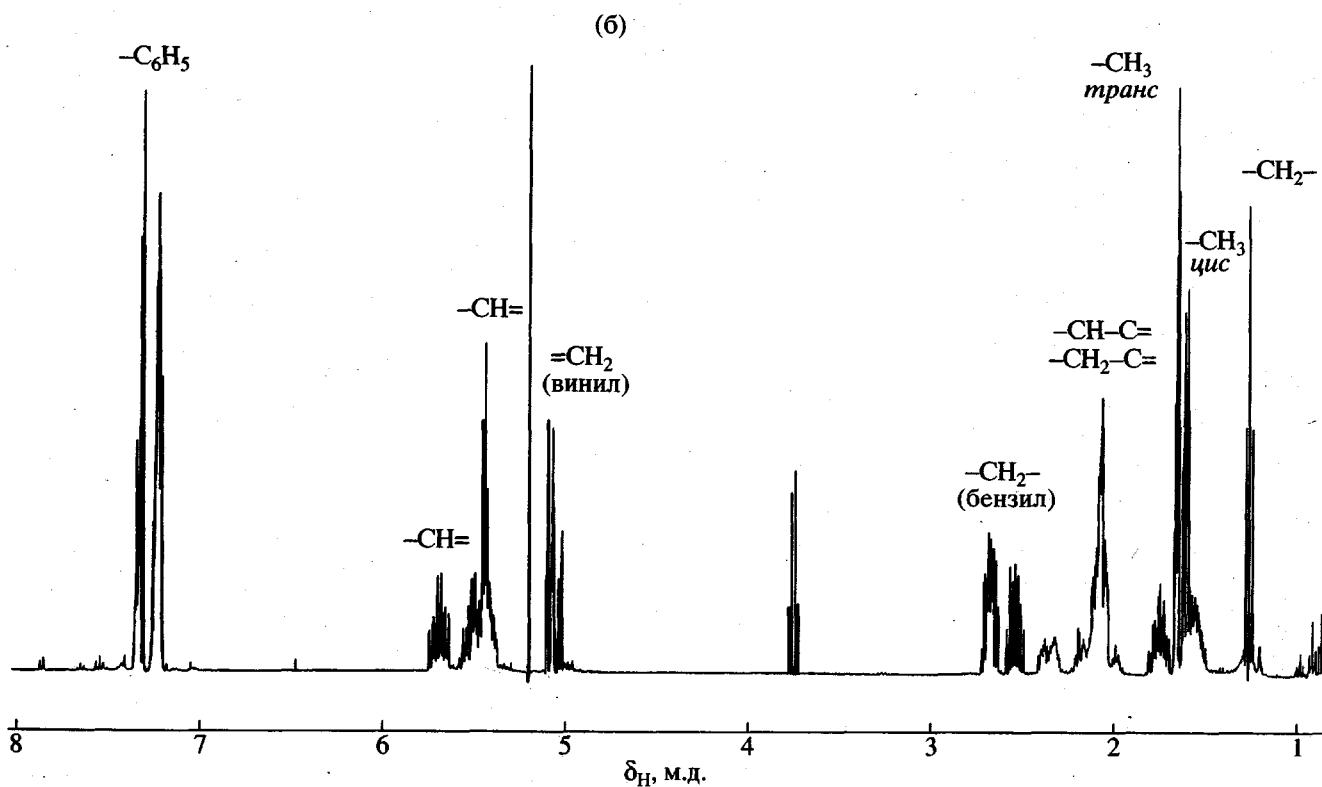


Рис. 1. Окончание.

от природы реагирующего субстрата. По-видимому, впервые внимание на это явление было обращено в работах Долгоплоска с сотр. [13, 14], в которых было показано, что в среде высокополярного гексаметилфосфортиамида, где образуется почти исключительно полимер 1,2-структуры, протонодораторы и некоторые другие соединения реагируют с кротильным анионом преимущественно в положении 1,4. На основании этих результатов Б.А. Долгоплоск предположил, что распределение зарядов в переходном состоянии акта роста может изменяться под влиянием координации мономера или другого реагирующего субстрата с растущим концом цепи (кротильным анионом) [15]. Такой взгляд получил развитие в недавней статье [16].

Близкие результаты были получены и в работах по металлоорганической химии [17, 18], где было найдено, что состав продуктов реакции ряда кротильных соединений лития и натрия зависит от природы присоединяющегося агента. Следует отметить, однако, что, строго говоря, условия проведения модельных реакций и полимеризации не являются полностью идентичными: модельные реакции проводят в присутствии высокоактивных субстратов и, как правило, при значительно более высоких концентрациях металлоорганического соединения, чем полимеризацию. Поэтому, как это

ни маловероятно, нельзя полностью исключить макро- (изменение полярности среды) или микро- (специфическая сольватация) влияния вводимых субстратов на равновесия ассоциации–диссоциации металлоорганического соединения, распределение зарядов в активном центре и т.п. И только в случае теломеризации как акты роста (присоединение мономера), так и акты передачи цепи (переход протона) происходят в полностью идентичных условиях. Таким образом, наблюдаемые различия в структуре внутренних и концевых звеньев теломеров однозначно указывают на определяющую роль переходного состояния в регулировании присоединения по 1,2- или 1,4-типу.

Важно также отметить, что в предыдущих публикациях [6, 13–15, 17, 18] рассматривали процессы, протекающие в присутствии электронодораторов, влиянию которых отводилась существенная роль в механизме стереорегулирования. Результаты настоящей работы показывают, что и в чисто углеводородной среде региоселективность реакций бутадиенильного активного центра зависит от природы присоединяющегося агента, т.е. не задается однозначно распределением зарядов в кротильном карбанионе, а определяется структурой переходного состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson R.E., Marion L. // Can. J. Res. B. 1948. V. 26. P. 657.
2. Luxton A.R. // Rub. Chem. Technol. 1981. V. 54. № 3. P. 596.
3. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.С., Усташников Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.
4. Hsieh H., Quirk R. // Anionic Polymerization. New York: Marcel Dekker, 1996. Ch. 9.
5. Kume S., Saka H., Takahashi A., Nishikawa G., Hatana M., Kambara S. // Makromol. Chem. 1966. B. 98. S. 109.
6. Proni A., Corno C., Roggero A., Santi G., Gandini A. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 116.
7. Bywater S. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroshwitz J.J. New York: Wiley, 1985. V. 2. P. 1.
8. Arest-Yakubovich A.A., Pakuro N.I., Zolotareva I.V., Kristal'nyi E.V., Basova R.V. // Polym. Int. 1995. V. 37. № 3. P. 165.
9. Арест-Якубович А.А., Аносов В.И., Басова Р.В., Золотарев В.Л., Изюмников А.Л., Кристальний Э.В., Нахманович Б.И., Рогожкина Е.Д., Сиднева В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 636.
10. Podkorytov J.S., Lubnin A.V. // Magn. Resonance in Chemistry. 1991. V. 29. P. 561.
11. Басова Р.В., Рогожкина Е.Д., Нахманович Б.И., Кристальний Э.В., Изюмников А.Л., Сиднева В.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 614.
12. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
13. Багдасарьян А.Х., Долгоплоск Б.А., Фролов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2191.
14. Воллерштейн Е.Л., Бейлин С.И., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 6. С. 1335.
15. Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1171.
16. Бондаренко Г.Н., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 464.
17. Glaze W.H., Hanicak J.E., Moore M.L., Chaudhari J. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 44. № 1. P. 39.
18. Glaze W.H., Duncan D.P. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 99. № 1. P. 11.

1,2-1,4 Regioselectivity in the Anionic Polymerization of Dienes. The Structure of Butadiene-Toluene Telomers

E. V. Kristal'nyi and A. A. Arest-Yakubovich

Karpov Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—The structure of lower telomers produced by the sodium-initiated polymerization of butadiene in toluene, when the reaction of chain transfer to the solvent was pronounced, was studied by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. It was shown that the terminal butadiene units of the telomers, which result from abstraction of a proton from the solvent, have an entire 1,4-structure in contrast to a predominantly 1,2-structure of the internal units. The experimental evidence indicates that the structure of the monomer units in the resulting polymer is not determined by the configuration of the growing chain end but depends on the transition state of the corresponding elementary act.