

УДК 541(64+515).542.952

АЛКОГОЛИЗ И АМИНОЛИЗ НЕКОТОРЫХ ДИ- И ТРИТИОЭФИРНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ ЦЕПИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2006 г. Ю. А. Кабачий, С. Ю. Кочев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 07.12.2005 г.
Принята в печать 02.02.2006 г.

Исследованы реакции алкоголиза и аминолиза (S)-1-фенилэтил-(O)-этилдитиоксантата, 1-фенилэтилдитиобензоата и бис-(1-фенилэтил)тритиокарбоната, моделирующих концевую группу полистиролов, получаемых контролируемой радикальной полимеризацией в присутствии ди- и тритиоэфиров. Показано, что выход 1-фенилэтилтиола в значительной степени зависит от строения эфира. Рассмотрены возможные механизмы побочных реакций и определены условия для получения количественного выхода полистиролов с концевыми тиольными группами.

Интенсивные исследования последних лет в области контролируемой радикальной полимеризации дали возможность получать полимеры с концевыми функциональными группами. Такие полимеры могут быть использованы как блоки для присоединения к другим полимерам с образованием блок- или привитых сополимеров, присоединяться к полифункциональным низкомолекулярным соединениям с образованием звездообразных блок-сополимеров и т.п. Именно такого рода интерес для исследователей представляют полимеры, функционализированные концевыми тиольными группами [1–3]. Получить такие группы на первый взгляд достаточно легко, осуществив гидролиз концевых ди- и тритиоэфирных групп у виниловых полимеров – продуктов контролируемой радикальной полимеризации в присутствии дитиокарбоксилатов, дитиоксантатов и дитиокарбаматов или тритиокарбонатов [4–6]. Несмотря на то, что гидролиз (алкоголиз, аминолиз) тиоэфирных групп как способ получения тиолов описан давно [7], количественные аспекты данного метода изучены мало. Особенно это касается получения вторичных и третичных тиолов, а именно такие концевые тиольные группы будут давать виниловые полимеры. Настоящая работа посвящена изучению алкоголиза и аминолиза низкомолекулярных тиоэфиров, таких как (S)-1-фенилэтил-(O)-этилдитиоксантат (**ФК**), 1-фенилэтилдитиобензоат (**ФТБ**) и бис-(1-фенилэтил)тритио-

карбонати (**ФТК**), моделирующих концевую группу полистиролов. Предполагалось выяснить, какой тип из приведенных тиоэфирных групп предпочтительнее использовать для проведения контролируемой радикальной полимеризации стирола с целью их последующей количественной трансформации в тиольные группы с помощью простых реакций алкоголиза и аминолиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

1,4-Диоксан и толуол перегоняли над CaH_2 , ТГФ – над LiAlH_4 , а ДМФА – над BaO ; все растворители хранили в аргоне. Сульфид натрия гидрат ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, “EM Science”), 1-хлор-1-фенилэтан (97%, “Acros organics”), метилат натрия (MeONa , 95%, “Aldrich”), гидразин моногидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%), дисульфид углерода (99.9%, “Aldrich”), 1-гексиламин (HexNH_2 , 98%, “Aldrich”), тиомочевину (99%, “Aldrich”), этиловый спирт безводный (“Acros organics”) использовали без дополнительной очистки. Синтез других соединений описан ниже.

ФК получали обработкой хлоро-1-фенилэтана (O)-этилдитиоксантатом натрия [5]. Для **ФТК** на-ми была разработана собственная, более удобная с нашей точки зрения методика.

Синтез бис-(1-фенилэтил)тритиокарбоната. В трехгорлую продутую аргоном колбу, снабжен-

E-mail: kochew@ineos.ac.ru (Кочев Сергей Юрьевич).

ную капельной воронкой, вводом и выводом инертного газа и магнитной мешалкой, загружали по частям 9.87 г (41.1 ммоля) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 30 мл ДМФА и 3.75 г (49.3 ммоля) CS_2 . Колбу помещали в водяную баню и интенсивно перемешивали до полного растворения сульфида натрия (около 30 мин) при 35°C и при комнатной температуре в течение 6 ч. Затем прикапывали 10.5 г (74.7 ммоля) 1-хлор-1-фенилэтана к темно-красному раствору тритиокарбоната при 0°C (лед/вода). Через 10 мин после добавления реагента температуру повышали до комнатной и смесь оставляли на ночь. Реакционную смесь разбавляли 10 мл метиленхлорида и переливали в 150 мл холодной воды, экстрагировали метиленхлоридом, промывали 3 раза водой и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель выпаривали при пониженном давлении и выдерживали 2 ч при 80°C/10⁻³ мм рт. ст. в вакууме, используя ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Получили 10.2 г (86%) ФТК в виде желтого масла, которое дополнительно очищали колоночной хроматографией (SiO_2 /гексан).

Найдено, %: C, 64.34; H, 5.83; S, 29.85.

Для $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{S}_3$

вычислено, %: C, 64.11; H, 5.70; S, 30.20.

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.79 (м, 3H, CH₃), 5.36 (к, 1H, CH), 7.29–7.41 (м, 5H, C₆H₅).

ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 21.18 (CH₃), 49.87 (CH), 127.5, 127.6, 128.5, 140.9 (C₆H₅), 221.2 (C=S).

ФТБ получали в соответствии с патентом [8] и выделяли продукт перегонкой в вакууме при 190°C и 1 мм рт. ст. с чистотой 95% (газовая хроматография (ГХ)).

Синтез 1-фенилэтилмеркаптана. Смесь 14.9 г (0.106 моля) 1-хлоро-1-фенилэтана, 8.87 г (0.117 моля) тиомочевины и 22 мл ДМФА в пробирке Шленка с магнитной мешалкой дегазировали и нагревали под аргоном 3 ч при 110°C. После охлаждения упаривали ДМФА при пониженном давлении, добавляли раствор 11.2 г (0.28 моля) NaOH в 70 мл воды и перемешивали 10 мин при комнатной температуре. Затем добавляли концентрированную HCl до кислой реакции (чуть меньше 0.28 моля). Выделившуюся жидкость экстрагировали метиленхлоридом, промывали 3 раза водой и сушили Na_2SO_4 . Упаривали метиленхлорид под уменьшенным давлением при комнатной температуре и перегоняли остаток в

вакууме, дополнительно улавливая пары ловушкой с жидким азотом. Получили 9.4 г (64%) 1-фенилэтилмеркаптана с температурой кипения 77–79°C/10 мм рт. ст. в виде бесцветной жидкости с характерным запахом. Содержание основного вещества >99% (ГХ).

ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.70 (д, 3H, CH₃), 2.02 (д, 1H, SH), 4.26 (м, 1H, CH), 7.25–7.41 (м, 5H, C₆H₅).

ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 25.88 (CH₃), 38.51 (CH), 126.2, 126.9, 128.4, 145.6 (C₆H₅).

Алкоголиз и аминолиз тиоэфирных групп

Для этих процедур газовый хроматограф был откалиброван заранее с использованием 1-фенилэтилмеркаптана вместе с додеканом в качестве внутреннего стандарта. Все операции проводили в атмосфере аргона. В типичном эксперименте в сосуд Шленка, снабженный магнитной мешалкой и продутый аргоном, загружали 0.075 ммоля тиоэфира, (1.50-*q*) мл растворителя (*q* – объем раствора реагента) и 20 мкл додекана. Сосуд закрывали резиновой пробкой и дегазировали трехкратным циклом замораживание–вакуумирование–оттаивание. Затем добавляли дегазированный раствор реагента с помощью продутого инертным газом шприца, и колбу погружали в баню с желаемой температурой. Через определенный интервал времени образцы раствора объемом по 0.2 мкл впрыскивали в испаритель газового хроматографа для определения содержания 1-фенилэтилмеркаптана. В случае сильного основания NaOH перед определением содержания 1-фенилэтилмеркаптана добавляли избыток дегазированного 11.5 М раствора HCl.

Методы исследования

Спектры ЯМР записывали на спектрометре "Bruker" с рабочей частотой 400.13 МГц по ядрам ¹H и 100.1 МГц по ядрам ¹³C. В качестве растворителя брали CDCl₃. Выход 1-фенилэтилмеркаптана и конверсию тиоэфиров определяли посредством газовой хроматографии с додеканом в качестве внутреннего стандарта, используя капиллярные колонки Optimond SE-30 длиной 25 м.

Таблица 1. Результаты алкоголиза и аминолиза ФК при комнатной температуре

Реагент (количество эквивалентов)	Растворитель	Время реакции, мин	Конверсия ФК, %	Выход 1-фенилэтилмеркаптана, %
HexNH ₂ (1.1)	ТГФ	270	94	73
HexNH ₂ (4.0)	»	120	100	84
NaOH* (2.0)	МeОН	120	100	94**
HCl*** (2.0)	»	120	<4	<1

* Раствор в метаноле с концентрацией 2.4 моль/л.

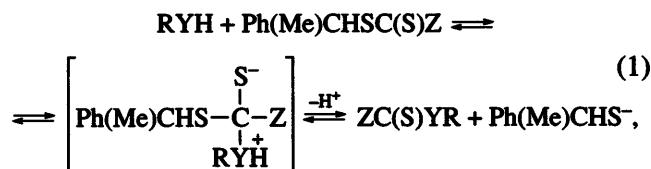
** После добавления HCl содержание фенилэтилмеркаптана медленно возрастало от 88 до 94%.

*** При 60°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку реальная концентрация концевых групп в растворе полимера обычно мала, алкоголиз и аминолиз тиоэфиров проводили в разбав-

ленных (0.05 моль/л) растворах, чтобы более точно моделировать процесс. В общем виде реакции алкоголиза и аминолиза тиоэфиров можно представить схемой



где Y = NH, O, S; R = H, Alk; Z = Ph, OEt, Ph(Me)CHS.

Аминолиз ФК (табл. 1) проходил достаточно полно и быстро (рис. 1) уже при комнатной температуре, давая высокий выход 1-фенилэтилмеркаптана. Метанолиз в присутствии NaOH приводил к почти количественному выходу меркаптана.

ФТБ в отличие от ФК показал результаты заметно хуже и поэтому был исследован более широко. Несмотря на быструю (рис. 1а) и близкую к полной конверсию дитиоэфира, выход 1-фенилэтилмеркаптана был менее 50% для большинства использованных реагентов (табл. 2).

Аминолиз моногидратом гидразина дал несколько лучшие результаты (47%), чем гексиламином. Такой же выход меркаптана был достигнут при использовании гидросульфида натрия в избытке H₂S. Но этот процесс имел очевидный обратимый характер и показал уменьшение содержания 1-фенилэтилмеркаптана и увеличение количества ФТБ после подкисления HCl, вероятно, из-за смещения равновесия вследствие удаления летучего H₂S.

Использование амина в протонном растворителе MeОН (табл. 2, опыт 7) дает меньший выход

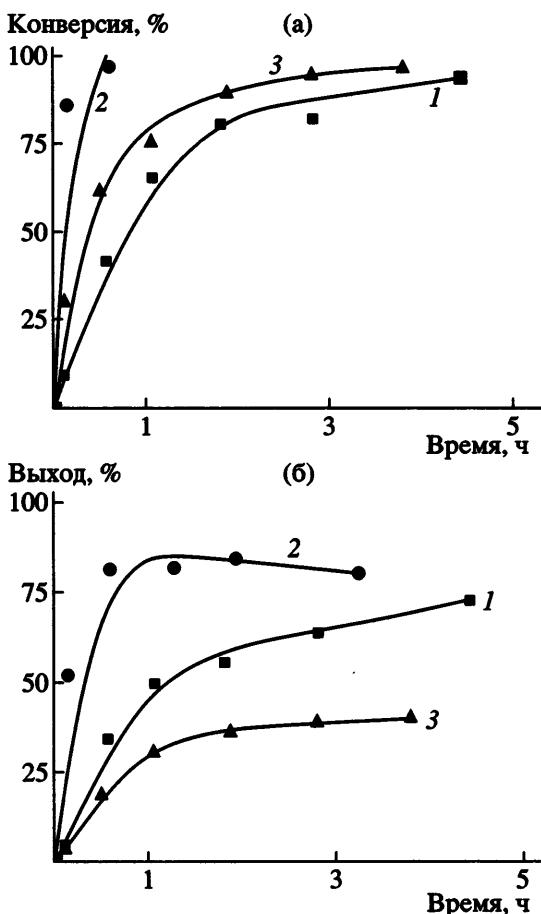


Рис. 1. Изменение во времени конверсии исходных тиоэфиров (а) и выхода 1-фенилэтилмеркаптана (б) при аминолизе 1-гексиламином ФК (1, 2) и ФТБ (3). Аминолиз осуществляли в растворе в ТГФ при комнатной температуре и начальной концентрации тиоэфиров 0.05 моль/л; концентрация 1-гексиламина 0.055 (1, 3) и 0.2 моль/л (2).

Таблица 2. Результаты алкоголиза и аминолиза ФТБ при комнатной температуре

Опыт, №	Реагент (количество эквивалентов)	Растворитель	Время реакции, мин	Конверсия ФТБ, %	Выход 1-фенилэтилмеркаптана, %
1	HexNH ₂ (1.1)	ТГФ	230	96	40
2	HexNH ₂ (4.0)	»	10	100	44
3	NaOH (2.0)	МеОН	80	97	25
4	NaHS (4.0)	»	9	96	47
5	NH ₄ OH* (1.2)	ТГФ	180	<4	<1
6	NaBH ₄ ** (2.0)	i-PrOH	240	96	52
7	HexNH ₂ (4.0)	МеОН	60	100	6
8	MeONa (4.0)	ТГФ	180	100	5
9	HexNH ₂ (4.0)	ДМФА	10	99	27***
10	LiAlH ₄ * (3.0)	ТГФ	120	100	51
11	NH ₃ (избыток)	»	180	67	<1
12	N ₂ H ₄ · H ₂ O (4.0)	»	8	100	47

* При 50°C.

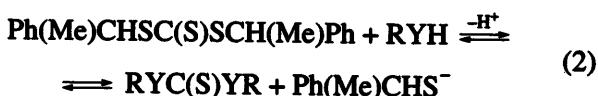
** 180 мин при комнатной температуре и 60 мин при 60°C.

*** Присутствует значительное количество дисульфида.

меркаптана, чем в аprotонном растворителе ТГФ (опыт 2). При этом конверсия дитиоэфира была высокой. Следует заметить, что особенно низкий выход меркаптана часто сопровождался окрашиванием реакционных растворов в коричневый цвет вместо ожидаемого обесцвечивания.

Мы также исследовали восстановление ФТБ с NaBH₄ и LiAlH₄ как альтернативу алкоголизу и аминолизу. Реакция с борогидридом натрия проходила в гетерогенной среде вследствие чрезвычайно малой растворимости борогидрида и давала выход меркаптана 52%. Борогидрид разлагался изопропиловым спиртом, однако выход был самым высоким из изученных реагентов. Восстановление в гомогенной среде с помощью LiAlH₄ привело, тем не менее, к такому же результату.

В случае аминолиза (алкоголиза) ФТК реакция становится двустадийной:



Такой характер реакции вызван образованием на первой стадии продукта – алкилдитиокарбамата, где Y – алкиламин, (O)-алкилдитиоксантата, когда Y – алcoxид; реакционная способность по-

следних значительно отличается от реакционно-способности дитиоэфиров по отношению к нуклеофилам, что было хорошо заметно в случае аминолиза (табл. 3).

Аминолиз первичными аминами (табл. 3, опыты 6–10) и гидразингидратом (опыт 11) уже при комнатной температуре относительно быстро приводит к образованию 1-фенилэтилмеркаптана с выходом около 50%, особенно в случае сильного нуклеофила гидразина. Заметно, что скорость первой стадии аминолиза примерно совпадает со скоростью аминолиза дитиоэфиров ФТБ и ФК. Дальнейший аминолиз с получением соответственно карbamата и гидразида проходит медленно и требует повышенной температуры. Применение гидразина в целом дает меньший выход 1-фенилэтилмеркаптана, при этом также возможно образование гидразона. Замена низкоосновного растворителя толуола (опыт 9) на более основный диоксан (опыт 10) незначительно повышает скорость аминолиза.

Алкоголиз раствором NaOH в метаноле показал большую устойчивость ФТК в противоположность обоим дитиоэфирам ФТБ и ФК. При комнатной температуре реакция шла медленно

Таблица 3. Результаты алкоголиза и аминолиза ФТК

Опыт, №	Реагент (количество эквивалентов)	Растворитель	Температура, °C	Время реакции, мин	Выход 1-фенилэтилмеркаптана, %
1	NaOH (4.0)	MeOH	20	150	18
2	NaOH (4.0)	»	60	270	83
3	NaOH (4.0)	Диоксан	60	150	67
4	NaOH (4.0)	»	60	30	80
5	NaOH (2.3)	»	60	135	77
6	HexNH ₂ (8.0)	ТГФ	20	250	55
7	HexNH ₂ (8.0)	Толуол	100	60	62
				130	61
8	HexNH ₂ (4.0)	»	100	200	74
9	HexNH ₂ (2.3)	»	100	210	72
				330	79
10	HexNH ₂ (2.3)	Диоксан	95	210	77
11	N ₂ H ₄ · H ₂ O (2.3)	»	20	35	50
			95	240	61

(табл. 3, опыт 1), но увеличение температуры до 60°C приводило к повышению скорости реакции.

Общим для аминолиза и гидролиза было некоторое отрицательное влияние избытка гидролизующего агента на выход меркаптана. Несмотря на увеличение скорости гидролиза с ростом избытка амина или алcoxида, выход меркаптана имел тенденцию к понижению (табл. 3, опыты 3, 5 и 7, 9). Но за короткий период времени (опыт 4) при большом избытке алcoxида выход меркаптана был выше. Все это, на наш взгляд, свидетельствует о протекании побочных реакций, катализируемых основанием.

Использование лучшего для гидролиза аprotонного растворителя MeOH (опыт 2) дало самый высокий выход меркаптана. В более подходящих для гидролиза полимеров растворителях, таких как толуол или диоксан, выход 1-фенилэтилмеркаптана при аминолизе и алкоголизе был немногим меньше (около 80%).

Во всех трех случаях в продуктах гидролиза найден бис-(1-фенилэтил)дисульфид (ДС). Последний был нами получен отдельно классическим окислением 1-фенилэтилмеркаптана иодом в присутствии основания [9], но не был выделен в чистом виде и использован только для идентификации. Несмотря на тщательную дегазацию реак-

ционной среды, следы ДС обнаружены в большинстве случаев. При ГХ-измерении обычно маленькое значение площади пика дисульфида на хроматограмме, когда реакция уже фактически прекращалась, позволяло нам не принимать его во внимание. Но было обнаружено, что после длительного (15 ч или больше) выдерживания в инертной атмосфере пик мог стать более заметным, что сопровождалось уменьшением содержания 1-фенилэтилмеркаптана. Особенно это было типично для гидролиза ФТБ.

В ряду трех изученных тиоэфиров общей формулы ZC(S)SCH(Me)Ph (Z = Ph, EtO и Ph(Me)CH₂) характер группы Z оказывал значительное влияние на выход 1-фенилэтилмеркаптана. Интересно было бы оценить такое влияние сравнением индуктивных и резонансных констант групп Z, а также стерических параметров этих групп или групп близкого или изостерического строения (табл. 4). Последнее допущение мы были вынуждены сделать из-за отсутствия некоторых параметров и констант в литературе. Следует также заметить, что резонансные константы получены исходя из констант диссоциации замещенных уксусных или бензойных кислот и, следовательно, знак их как раз отражает влияние группы Z на резонансную стабилизацию отрицательного заряда.

Таблица 4. Сравнение индуктивной σ_I^0 , резонансной σ_R^0 констант и стерического параметра ν [10] при максимальном выходе 1-фенилэтилмеркаптана, полученном из дитиоэфиров $ZC(S)SCH(Me)Ph$, а также коэффициенты передачи цепи C_n дитиоэфиров $ZC(S)SCH_2Ph$ [11] с различными заместителями Z

Z	σ_I^0	σ_R^0	ν	Выход 1-фенилэтилмеркаптана, %	C_n
Ph	-0.05	0.09	1.66	47	29
MeO	0.30	-0.45	0.56 (Et)	94 ($Z = EtO$)	0.1 ($Z = EtO$)
MeS	0.16	-0.08	<0.99 ($Ph(Me)CH$)	83 ($Z = Ph(Me)CHS$)	18 ($Z = PhCH_2S$)
NMe ₂	0.19	-0.63	0.76 ((CH ₃) ₂ CH)	-	0.01 ($Z = NEt_2$)
Me	0	-0.12	0.52	-	10

Видно, что именно сильный отрицательный резонансный эффект аминогрупп вместе с их высоким положительным индуктивным эффектом ответственны за замедление гидролиза ФТК на второй стадии. Существенно более высокий отрицательный резонансный и положительный индуктивный эффекты должны были бы создать больше затруднений для алкоголиза и аминолиза ксантата ($Z = MeO$) по сравнению с соответствующим тиопроизводным ($Z = MeS$). Но, по-видимому, такое различие в поведении можно объяснить стерическими затруднениями, поскольку стерический параметр группы $Ph(Me)CH$ (0.99) значительно больше, чем у группы Et (0.56) [10]. Кроме того, в противоположность тиолятам аллоксиды могут образовывать более прочные водородные связи, активируя алкоголиз и аминолиз в протонных растворителях. Индуктивное и резонансное влияние группы Ph благоприятны для присоединения к карбонильной группе и последующему аминолизу или алкоголизу, но высокое значение стерического параметра (1.66) может препятствовать этому, увеличивая тем самым вероятность побочных реакций. Хотя дитиобензоат ФТБ подвергается аминолизу примерно с той же скоростью, что и ксантат ФК, мы полагаем, что именно поэтому он дает выход меркаптана в 2 раза ниже.

Таким образом, изучение алкоголиза и аминолиза трех низкомолекулярных дитиоэфиров показало, что наиболее предпочтительными концевыми группами для их количественного превращения в тиолы являются дитиоксантатные группы. Но ксантаты, как видно из данных

табл. 4, обладают слишком низким коэффициентом передачи цепи C_n . Последнее обстоятельство может привести к тому, что не весь дитиоксантат (переносчик цепи) прореагирует в процессе полимеризации, и не все полимерные молекулы будут иметь концевые ксантатные группы. Поэтому с учетом обоих факторов наиболее приемлемым переносчиком цепи, вероятно, нужно считать бис-(1-фенилэтил)тритиокарбонат, дающий хороший выход тиола и обладающий сравнительно высоким значением C_n . Интересно отметить, что если приведенные выше предположения о побочных процессах при гидролизе дитиоэфиров верны, то в качестве переносчика цепи, способного обеспечить хороший выход концевых тиольных групп, мог бы выступить 1-фенилэтилдитиоацетат вследствие низкого значения стерического параметра метильной группы. Кроме того, можно предположить, что хороший выход тиолов могли бы обеспечить концевые группы полимера, не имеющего протона в α -положении, такого как полиметилметакрилат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Romani F., Passaglia E., Aglietto M., Ruggeri G. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 3. P. 524.
2. Sirqueira A.S., Soares B.G. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 12. P. 2283.
3. Lima V., Brokken-Zijp J., Klumperman B., van Beethem-van Duuren G., van der Linde R. // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 1. P. 812.

4. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
5. Monteiro M.J., de Barbeyrac J. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 13. P. 4416.
6. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S.H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 243.
7. Bogemann M., Petersen S., Schultz O.-E., Soll H. // Methoden der Organischen Chemie / Ed. by Muller E., Berlin: Houben-Weyl, 1955. V. 9.
8. Le T.P., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // PCT Int. Appl. Number PCT/US/97/12540. Int. Publ. Number WO 98/01478 A1. 15 January 1998.
9. Оаз С. // Химия органических соединений серы / Под ред. Прилежаевой Е.Н. М.: Химия, 1975.
10. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. С. 319.
11. Chiefart G., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2273.

Alcoholysis and Aminolysis of Di- and Trithioester Chain-Transfer Agents of Free-Radical Polymerization

Yu. A. Kabachii and S. Yu. Kochev

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The alcoholysis and aminolysis of (S)-1-phenylethyl-(O)-ethyl dithioxanthate, 1-phenylethyl dithiobenzoate, and bis(1-phenylethyl) trithiocarbonate have been studied. These compounds model end groups of polystyrenes prepared by the controlled radical polymerization carried out in the presence of di- and trithioesters. It has been shown that the yield of 1-phenylethylthiol is markedly dependent of the structure of ester. Possible mechanisms governing side reactions are considered, and conditions providing the quantitative yield of polystyrenes with end thiol groups have been estimated.