

УДК 541.64:66.095.26-921

СИНТЕЗ МОНО-, ДИ- И ТРИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ
ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИН. С. БОГДАН^{1), 2)}, Д. И. ШИМАН¹⁾, Л. В. ГАПОНИК¹⁾, С. В. КОСТЮК^{1), 2)}¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Разработан эффективный метод синтеза полиизобутилена с концевыми гидроксильными группами. Метод заключается в совмещении стадий контролируемой катионной полимеризации изобутилена в присутствии комплекса $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4\text{PrOH}$ как соинициатора и алкилирования фенола образовавшимся полиизобутиленом *in situ*, катализируемого хлоридами железа(III) и алюминия. Показано, что высокая скорость алкилирования и степень функционализации в процессе модификации полиизобутилена достигаются при комнатной температуре и использовании кратных избытков комплексов фенола с кислотами Льюиса. Синтезированы моно-, ди- и трифункциональные полиизобутилены с концевыми гидроксильными группами, характеризующиеся широким диапазоном молекулярных масс (1000–10000 г/моль) и низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1,2$).

Ключевые слова: катионная полимеризация; полиизобутилен; алкилирование; фенол.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.03 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», № гос. регистрации 20210512).

Образец цитирования:

Богдан НС, Шиман ДИ, Гапоник ЛВ, Костюк СВ. Синтез моно-, ди- и трифункциональных полиизобутиленов с концевыми гидроксильными группами. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:51–62. EDN: XCHLHG

For citation:

Bohdan MS, Shiman DI, Gaponik LV, Kostjuk SV. Synthesis of mono-, di- and trifunctional hydroxyl-terminated polyisobutylenes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;1:51–62. Russian. EDN: XCHLHG

Авторы:

Николай Сергеевич Богдан – младший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹⁾, ассистент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета²⁾.

Дмитрий Иванович Шиман – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Людмила Владимировна Гапоник – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Сергей Викторович Костюк – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов¹⁾, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета²⁾.

Authors:

Mikalai S. Bohdan, junior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes^a and assistant at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry^b. bohdanns@bsu.by

Dmitriy I. Shiman, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes. shimand@bsu.by

Ludmila V. Gaponik, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes. gaponikl@bsu.by

Sergei V. Kostjuk, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes^a and head of the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry^b. kostjuks@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7466-3662>

SYNTHESIS OF MONO-, DI- AND TRIFUNCTIONAL HYDROXYL-TERMINATED POLYISOBUTYLENES

M. S. BOHDAN^{a, b}, D. I. SHIMAN^a, L. V. GAPONIK^a, S. V. KOSTJUK^{a, b}

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. S. Bohdan (bohdanns@bsu.by)

An effective method for the synthesis of polyisobutylene with terminal hydroxyl groups was developed. The method is based on the combination of controlled cationic polymerisation of isobutylene in the presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 1.4^t\text{PrOH}$ as co-initiator and *in situ* alkylation of phenol by polyisobutylene catalysed by iron(III) and aluminium chlorides. To achieve high alkylation rate and functionalisation degree in the process of polyisobutylene modification the one should proceed at room temperature and the usage of excesses of phenol complexes with chosen Lewis acids. Mono-, di- and trifunctional hydroxyl-terminated polyisobutylenes were synthesised in a broad range of molecular weights (1000–10 000 g/mol) with a low polydispersity ($M_w/M_n = 1.2$).

Keywords: cationic polymerisation; polyisobutylene; alkylation; phenol.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.03 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210512).

Введение

Полиизобутилен (ПИБ) – гибкоцепной полимер ($T_g = -61$ °C [1]), известный своими уникальными свойствами, вытекающими из насыщенности его цепей (ультрафиолетовая и термоокислительная стабильность, низкая газопроницаемость [2], биостойкость [3]). Этим объясняется востребованность данного полимера при создании различных полимерных материалов, в том числе полимерных сеток и блок-сополимеров. Функциональные ПИБ (т. е. ПИБ с одной и более концевыми функциональными группами), получаемые методами контролируемой катионной полимеризации, являются ключевыми интермедиатами в синтезе адгезивов [4], модификаторов поверхности [5], биоматериалов [6], пленок [7].

В последнее время большое внимание уделяется иницирующим системам для катионной полимеризации изобутилена (ИБ) на основе комплексов хлорида железа(III) со спиртами и эфирами. Эти системы были использованы как при синтезе реакционноспособного ПИБ (т. е. монофункционального ПИБ с концевыми винилиденовыми группами) [8–10], так и при контролируемой катионной полимеризации ИБ [11; 12]. Преимуществами иницирующих систем на основе FeCl_3 перед традиционными (TiCl_4) являются: 1) более высокая активность FeCl_3 в катионной полимеризации, позволяющая снизить концентрацию соинициатора в реакционной среде [12]; 2) меньшее количество отходов после дезактивации каталитического комплекса; 3) устойчивость FeCl_3 к гидролизу, дающая возможность осуществлять полимеризацию в контролируемом режиме без введения протонной ловушки [12].

Расширить область применения реакционноспособного ПИБ можно путем его модификации по концевым олефиновым группам с помощью гидроборирования, гидроформилирования, эпоксицирования, сульфонирувания [13–16]. Модификация ПИБ с концевыми винилиденовыми группами также может проводиться посредством алкилирования ароматических соединений по механизму Фриделя – Крафтса и присоединения тиолов по радикальному механизму [17]. Такие постполимеризационные преобразования являются трудоемкими и многостадийными из-за необходимости выделения полимера и его очистки от растворителей и остатков катализатора, что дает импульс к развитию методов синтеза ПИБ с концевыми функциональными группами напрямую из ИБ.

Модификация концевых групп ПИБ до гидроксильных позволяет подвергать их ацилированию [18], тозилрованию [19], различным реакциям S_N2 -замещения (например, с образованием концевых иодных групп [20]), что открывает возможности для синтеза целого ряда полимерных материалов, таких как катализаторы органических реакций и RAFT-полимеризации, агенты межфазного переноса. Полиизобутилен с концевыми гидроксильными группами (ПИБ-ОН) является перспективным полимером, так как он может быть использован как макроинициатор анионной полимеризации [21; 22], в качестве прекурсора в синтезе связующих полиуретановых матриц [23] и матриц для инкапсуляции наночастиц [24], а также для синтеза блок-сополимеров медицинского назначения.

Целью данного исследования является разработка эффективного метода получения моно-, ди- и трифункциональных ПИБ-ОН без стадии выделения полимера. Этот метод заключается в совмещении стадий контролируемой катионной полимеризации ИБ в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$ как соинициатора и алкилирования фенола ПИБ *in situ*, катализируемого хлоридами железа(III) и алюминия.

Материалы и методы исследования

Все операции по подготовке веществ к синтезу и полимеризацию проводили в сухой стеклянной посуде после трехкратного вакуумирования и заполнения аргоном. Аргон очищали с помощью прибора, предназначенного для тонкой очистки инертных газов от различных примесей и содержащего колонки с активированной окисью алюминия, никель-хромовым катализатором, синтетическими цеолитами NaA и NaX.

Хлористый метилен и *n*-гексан квалификации «х. ч.» (АО «Экос-1», Россия) обрабатывали концентрированной серной кислотой, раствором щелочи или соды, дистиллированной водой до нейтральной реакции универсальной индикаторной бумаги, сушили над CaCl_2 , кипятили и перегоняли с CaH_2 . Изопропиловый спирт квалификации «х. ч.» (АО «Экос-1») очищали от перекисей восстановлением дигидратом хлорида олова(II) путем кипячения в течение 2 ч с последующей перегонкой в инертной атмосфере. Хлорид железа(III) с чистотой 98 % (*Fisher Chemical*, США) отбирали и хранили в инертной атмосфере (под аргоном). Изобутилен с чистотой 99,5 % (*Sigma-Aldrich*, Германия) конденсировали в реактор Шленка, погруженный в спиртовую баню, при температуре ниже -30°C , пропуская через колонку с драйритом (артикул 26800; *W. A. Hammond Drierite Company*, США). Фенол и анизол с чистотой 99 % (*Merck*, Германия) очищали вакуумной перегонкой. 2-Хлор-2-фенилпропан (CumCl ; предназначен для получения монофункционального ПИБ) синтезировали, барботируя газообразный хлороводород через раствор α -метилстирола с чистотой 99,5 % (*Sigma-Aldrich*) в хлористом метиле при температуре 0°C . Затем отгоняли растворитель и очищали продукт вакуумной перегонкой. 1,4-Бис(2-хлор-2-пропил)бензол (DiCumCl ; предназначен для получения дифункционального ПИБ) синтезировали, барботируя газообразный хлороводород через раствор 1,4-бис(2-гидроксиизопропил)бензола в хлористом метиле при температуре 0°C с последующим удалением избыточного хлороводорода барботированием аргона до нейтральной реакции универсальной индикаторной бумаги. Затем продукт синтеза дважды перекристаллизовывали из *n*-гексана и сушили в вакууме при комнатной температуре. 1,3,5-Три(2-хлор-2-пропил)бензол (TriCumCl ; предназначен для получения трифункционального ПИБ) синтезировали, барботируя газообразный хлороводород через раствор 1,3,5-три(2-гидроксиизопропил)бензола в хлористом метиле при температуре 0°C с последующим удалением избыточного хлороводорода барботированием аргона до нейтральной реакции универсальной индикаторной бумаги. Затем продукт синтеза дважды перекристаллизовывали из *n*-гексана и сушили в вакууме при комнатной температуре. Чистоту полученных инициаторов контролировали методом спектроскопии ЯМР ^1H .

Полимеризация ИБ в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$. Процесс полимеризации проводили согласно методике, описанной в работе [12].

Алкилирование фенола ПИБ. После достижения конверсии мономера 98–99 % при полимеризации ИБ на иницирующей системе $\text{DiCumCl}/\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$ к 12 мл реакционной массы ($m_{\text{ПИБ}} = 0,8$ г) при температуре -80°C добавляли 400 мкл раствора кислоты Льюиса ($\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$; приготовлен согласно методике, описанной в работе [12]; 0,22 моль/л) и 420 мкл раствора фенола (2,55 моль/л) в хлористом метиле. В другом подходе в реактор вводили 2 мл раствора комплекса $\text{LA} \cdot \text{PhOH}$ ($[\text{PhOH}] = 2,55$ моль/л; $[\text{LA}] = 0,155$ моль/л; $\text{LA} = \text{FeCl}_3, \text{AlCl}_3$), приготовленного постепенным добавлением электронодонора в дисперсию неорганической соли в CH_2Cl_2 при температуре 0°C . Далее реакционную массу нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение заданного времени. Исследование процесса алкилирования производили путем отбора проб ($\sim 1,5$ мл) раствора модифицируемого полимера, которые высаждали в этиловый спирт. Полученный осадок полимера переосаждали из 10 мл *n*-гексана в 5-кратный избыток этилового спирта. Образец после переосаждения сушили при пониженном давлении (1–2 мм рт. ст.) и температуре 60°C до постоянной массы.

Анализ полимеров. Среднечисловую (M_n) и среднемассовую (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности (M_w/M_n) синтезированных полимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии на приборе *Ultimate-3000* (*Thermo Scientific Dionex*, Германия), который был снабжен предколонкой *PLgel Guard* (*Agilent Technologies*, США) размером $50 \times 7,5$ мм с номинальным размером частиц 5 мкм и колонкой *PLgel MIXED-C* (*Agilent Technologies*) размером $300 \times 7,5$ мм с номинальным размером частиц 5 мкм, термостатированными при температуре 30°C , а также двумя детекторами – дифференциальным рефрактометром и детектором на основе диодной матрицы. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран со скоростью элюирования 1 мл/мин при температуре 30°C . Молекулярно-массовые характеристики (M_n и M_w/M_n) полимеров рассчитывали в программе *Chromeleon* (версия 7.0; *Thermo Scientific Dionex*) по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных

с применением полистирольных стандартов с $M_w/M_n \leq 1,05$. Спектры ЯМР ^1H полимеров были получены из растворов полимеров в CDCl_3 при температуре 25°C на приборе Bruker AC-500 (Германия) с частотой 500 МГц. Прибор калиброван по тетраметилсилану и остаткам сигнала растворителя.

Степень алкилирования фенола ПИБ (в %) рассчитывали по данным спектроскопии ЯМР ^1H путем сравнения интегральных интенсивностей сигналов ароматических протонов фрагментов инициатора и 4-гидроксифенильной группы по формуле (для дифункционального ПИБ) $F_{\text{OH}} = I_i/I_a \cdot 100$, где I_i – интенсивность сигнала ароматических протонов фрагмента инициатора в области 7,25 м. д.; I_a – интенсивность сигнала ароматических протонов фрагмента 4-гидроксифенильной группы в цепи ПИБ в области 6,75 м. д. (рис. 1).

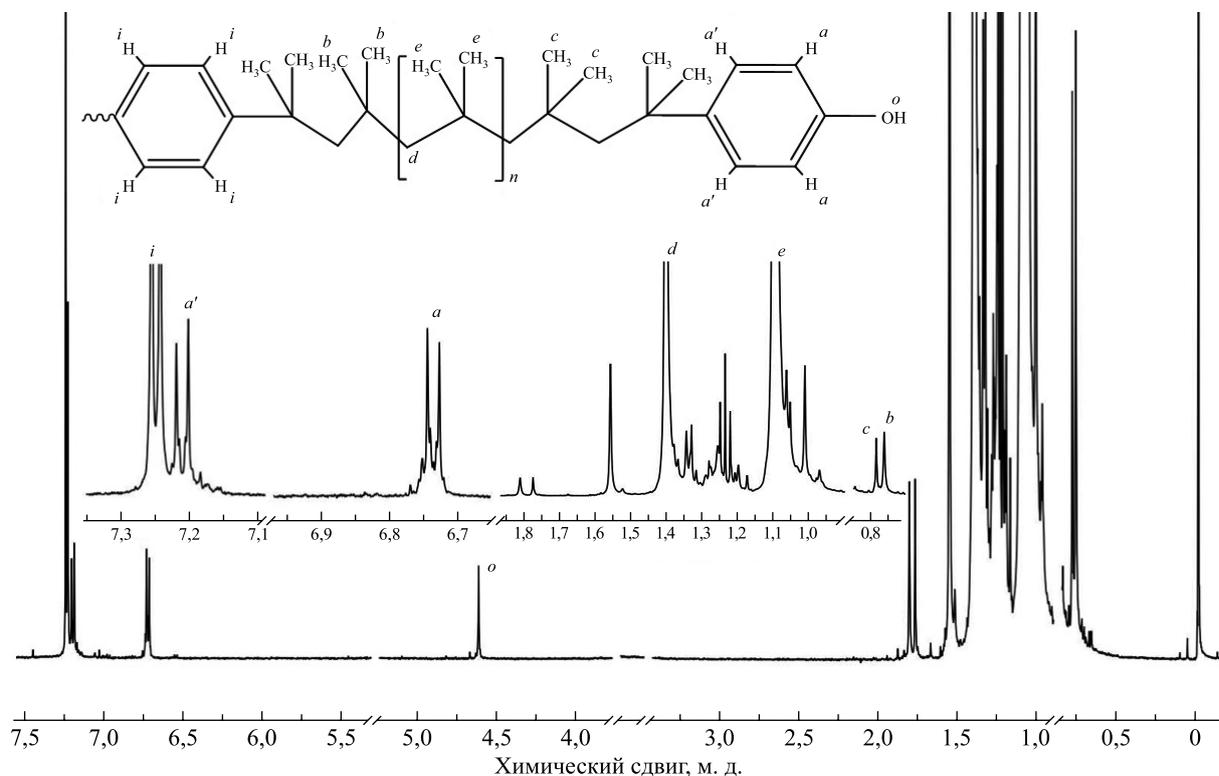


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H ПИБ-ОН

Fig. 1. ^1H NMR spectrum of PIB-OH

Результаты и их обсуждение

В работе [12] исследована контролируемая катионная полимеризация ИБ в присутствии комплекса $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4'\text{PrOH}$ в качестве соинициатора. Показано, что использование данной иницирующей системы позволяет получать ПИБ с концевыми хлоридными группами, характеризующиеся широким диапазоном молекулярных масс (1000–20 000 г/моль) и низкой полидисперсностью (1,1–1,2) [12]. В развитие этих исследований в настоящей работе предлагается оригинальный подход, заключающийся в контролируемой катионной полимеризации ИБ на иницирующей системе инициатор/ $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4'\text{PrOH}$ (где инициатор – CumCl , DiCumCl и TriCumCl) с последующим введением комплекса кислоты Льюиса с фенолом и образованием ПИБ-ОН (рис. 2).

Как правило, алкилирование осуществляется при низких температурах (до -80°C) [25] для предотвращения побочных реакций перегруппировки и миграции заряда по цепи, приводящих к уменьшению M_n и уширению молекулярно-массового распределения (см. рис. 2) [26]. Следует отметить, что растворимость фенола при таких температурах крайне низкая, что в сочетании с высокой вязкостью полимерных растворов существенно замедляет процесс алкилирования.

Учитывая вышесказанное, нами было предложено проводить реакцию алкилирования при комнатной температуре. Кроме того, в рамках данного исследования изучено влияние на процесс алкилирования различных кислот Льюиса (FeCl_3 , AlCl_3) и кислоты Бренстеда (H_2SO_4), а также разных вариантов ввода фенола (раздельно и в комплексе с кислотой) в систему. Несмотря на выбор более сильных кислот Льюиса, чем TiCl_4 , использование которого описано в работе [22], полидисперсность образцов, полученных в процессе алкилирования *in situ*, практически не изменяется. Это указывает на минимизацию побочных реакций, приводящих к уменьшению длины цепи при комнатной температуре (табл. 1).

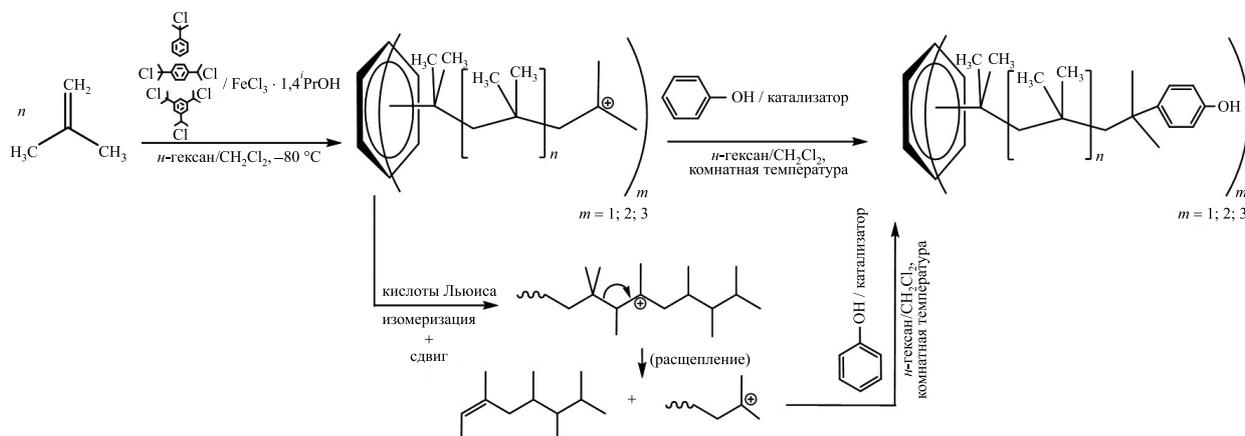


Рис. 2. Схема синтеза ПИБ-ОН различной функциональности без стадии выделения полимера
Fig. 2. Scheme of PIB-OH synthesis with different functionalities without the polymer isolation

При раздельном вводе фенола и дополнительной порции $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$ в систему модификация ПИБ за 5 ч протекает на 53 %, затем реакция алкилирования останавливается (см. табл. 1, опыт 1). Это может быть связано с наличием донорно-акцепторного взаимодействия молекулы изопропилового спирта со свободными d -орбиталями атома Fe в $\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$, что снижает каталитическую активность комплекса [12]. Алкилирование фенола ПИБ в присутствии серной кислоты (в 4-кратном избытке по отношению к макромолекулам ПИБ) за 2 сут проходит лишь на 42 %, что подтверждает низкую каталитическую активность кислот Бренстеда в реакции Фриделя – Крафтса (см. табл. 1, опыт 2) [22; 24].

Таблица 1

Результаты алкилирования ароматических соединений ПИБ
с использованием различных катализаторов

Table 1

Results of aromatic compounds alkylation with PIB
using different catalysts

Номер опыта	Катализатор, метод ввода фенола	[LA] : [PhOH] : [PIB]	Время алкилирования, ч	M_n , г/моль	M_w/M_n	Функциональность по конечным группам, мол. %	
						Хлор	4-Гидроксифенил
1	$\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}$, раздельно	–	0	1130	1,17	95	0
		1 : 10 : 1	5	1550	1,20	3	53
		1 : 10 : 1	12	1470	1,23	4	51
2	H_2SO_4 , раздельно	–	0	1240	1,15	93	0
		4 : 10 : 1	48	1670	1,16	1	42
3	$\text{FeCl}_3 \cdot \text{PhOH}$, в комплексе	–	0	1350	1,15	97	0
		0,5 : 5 : 1	8	1430	1,15	0	72
		0,5 : 5 : 1	12	1560	1,17	0	73
4	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{PhOH}$, в комплексе	–	0	6770	1,17	89	0
		1 : 10 : 1	4	5720	1,24	0	28
5*	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{PhOCH}_3$, в комплексе	–	0	6340	1,25	92	0
		1 : 10 : 1	2	5450	1,30	0	100

Примечания: 1. Условия полимеризации: $T = -80^\circ\text{C}$; $[\text{FeCl}_3 \cdot 1,4^i\text{PrOH}] = 19$ ммоль/л; $[\text{ИБ}] = 1,2$ моль/л; растворитель – n -гексан/ CH_2Cl_2 (60 : 40 по объему); время – 2 мин. 2. Условия модификации: комнатная температура.

*В качестве субстрата был использован анизол.

Приготовление комплекса кислоты Льюиса с фенолом в хлористом метиле с последующим вводом его в систему [27] позволяет значительно ускорить протекание процесса алкилирования. Использование комплекса FeCl_3 с фенолом, по сравнению с раздельным введением компонентов модификации, позволяет достичь степени алкилирования 72 % даже при 5-кратном избытке субстрата, однако на этом процесс останавливается (см. табл. 1, опыт 3). Кроме того, пересаживание образцов не позволяет в полной мере избавиться от примесей, содержащих FeCl_3 , ввиду комплексообразования хлорида железа(III) с фенолом,

что требует дополнительной стадии отмывки. Побочное взаимодействие фенольных групп с FeCl_3 косвенно подтверждается отсутствием в спектрах ЯМР ^1H характерного сигнала гидроксильной группы фенольного остатка (4,6 м. д.).

Хлорид алюминия отличается более сильной кислотностью по Льюису, чем хлорид железа(III) [28]. Однако при использовании комплекса AlCl_3 с фенолом в процессе модификации ПИБ реакция останавливается на степени алкилирования 28 % (см. табл. 1, опыт 4). Более того, наблюдаются уширение молекулярно-массового распределения и снижение M_n , что может указывать на протекание процессов изомеризации и (или) расщепления цепи (см. табл. 1, опыт 4). Смена субстрата реакции Фриделя – Крафтса с фенола на анизол в присутствии AlCl_3 приводит к получению ПИБ- OCH_3 с 100 % функциональностью всего за 2 ч (см. табл. 1, опыт 5, рис. 3), что подтверждает побочное взаимодействие фенола с присутствующим в реакторе соинициатором на основе FeCl_3 .

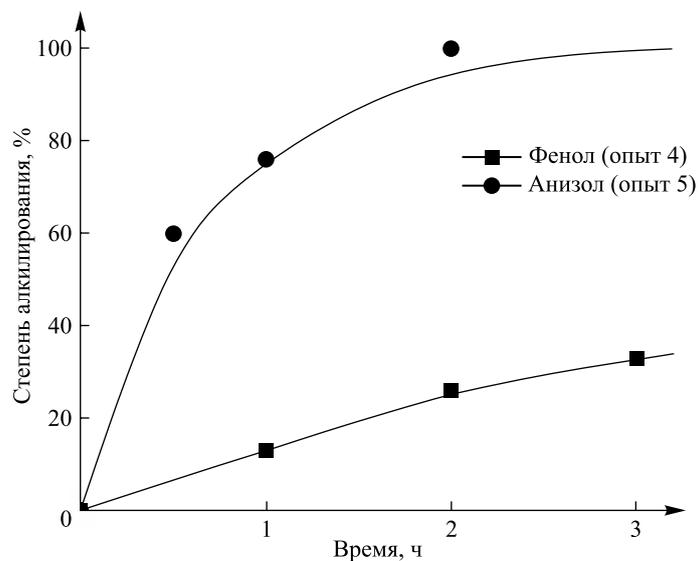


Рис. 3. Зависимость степени алкилирования субстрата ПИБ от времени для опытов 4 и 5 (см. табл. 1)

Fig. 3. The dependence of substrate alkylation rate with PIB vs time for entries 4 and 5 (see table 1)

В случае 20-кратного избытка фенола по отношению к ПИБ алкилирование в присутствии комплекса AlCl_3 с фенолом полностью протекает за 9 ч (табл. 2, опыт 6). В случае же 40-кратного избытка фенола такого результата можно добиться всего за 2,5 ч (см. табл. 2, опыт 7). Несмотря на увеличение количества кислоты Льюиса в реакционной смеси, значительного повышения полидисперсности не наблюдается (см. табл. 2).

В случае 40-кратного избытка фенола по отношению к ПИБ при модификации ПИБ до ПИБ-ОН в присутствии FeCl_3 степень алкилирования 100 % достигается всего за 1 ч (см. табл. 2, опыт 8). Однако исследование данного продукта реакции методом спектроскопии ЯМР ^1H затруднено парамагнитными примесями, природа которых была описана выше. Для удаления остатков железа полученный раствор ПИБ в *n*-гексане промывали разбавленной (0,1 моль/л) азотной кислотой, затем водой до нейтральной реакции универсальной индикаторной бумаги, что привело к сужению сигналов в спектре ЯМР ^1H и появлению сигнала гидроксильной группы (4,6 м. д.).

В целом использование AlCl_3 в качестве катализатора реакции Фриделя – Крафтса ПИБ с фенолом более предпочтительно ввиду отсутствия потребности в дополнительной отмывке полимерных образцов.

Алкилирование фенола предварительно выделенным и очищенным ПИБ протекает с меньшей скоростью, чем алкилирование по методу, разработанному в настоящем исследовании (см. рис. 2 и табл. 2, опыты 9 и 10). При использовании ПИБ-Cl, полученного по методике, описанной в работе [12], степени алкилирования 98 % удается достичь лишь за 9 ч (см. табл. 2, опыт 9). В случае модификации концевых винилиденовых групп ПИБ до 4-гидроксифенильных (дифункциональный *экзо*-ПИБ, полученный по методике, описанной в работе [12]) фенол алкилируется *экзо*-ПИБ за 24 ч всего на 50 % (см. табл. 2, опыт 10). При этом в продукте наблюдается образование 18 мол. % концевых хлоридных групп (см. табл. 2, опыт 10), что согласуется с высказанным в работе [22] предположением о взаимодействии винилиденовых связей *экзо*-ПИБ с гидролизированным катализатором.

Таблица 2

Влияние концентрации субстрата на алкилирование фенола дифункциональным ПИБ
с помощью различных кислот Льюиса

Table 2

Effect of substrate concentration on the alkylation of phenol
with difunctional PIB using different Lewis acids

Номер опыта	Кислота Льюиса	[LA] : [PhOH] : [PIB]	Время алкилирования, ч	M_n , г/моль	M_w/M_n	Функциональность по концевым группам, мол. %	
						Хлор	4-Гидроксифенил
6	AlCl ₃	–	0	4630	1,17	89	0
		2 : 20 : 1	5	4510	1,17	0	64
		2 : 20 : 1	9	4430	1,20	0	100
7	AlCl ₃	–	0	4380	1,16	91	0
		4 : 40 : 1	2,5	4610	1,18	0	100
8	FeCl ₃	–	0	6600	1,16	94	0
		4 : 40 : 1	1	6840	1,15	0	100
9*	AlCl ₃	–	0	11 900	1,11	95	0
		4 : 40 : 1	9	12 160	1,11	2	98
10*	AlCl ₃	–	0	8240	1,14	0	0
		4 : 40 : 1	24	–	–	18	50

Примечания: 1. Условия полимеризации: $T = -80$ °C; [DiCumCl] = 9 ммоль/л; [FeCl₃ · 1,4'PrOH] = 19 ммоль/л; [ИБ] = 1,2 моль/л; растворитель – *n*-гексан/CH₂Cl₂ (60 : 40 по объему); время – 2 мин. 2. Условия модификации: комнатная температура.

*Фенол алкилировали выделенными дифункциональными ПИБ-Cl (опыт 9) и *экзо*-ПИБ (опыт 10) в схожих условиях.

Из данных спектроскопии ЯМР ¹H (см. табл. 2, рис. 4) следует, что принципиальное отличие процесса алкилирования фенола ПИБ *in situ* от модификации предварительно выделенного полимера заключается в практически полной ионизации «спящих» (т. е. хлоридных) концевых групп ПИБ. Такой вывод вытекает из почти полного исчезновения сигналов метильных и метиленовой групп концевого хлоридного фрагмента (1,96 и 1,69 м. д. соответственно) (см. рис. 4, буквы *h* и *g*) при вводе комплекса фенола к макрокатионам ПИБ и появления сигналов различных концевых олефиновых групп и 4-гидроксифенильного фрагмента (4,5–4,6 м. д.) (см. рис. 4, спектр 2). В свою очередь, при алкилировании выделенного ПИБ-Cl наблюдается постепенное уменьшение количества концевых хлоридных групп с пропорциональным возрастанием количества 4-гидроксифенильных групп (см. табл. 2, опыт 9).

Отсутствие в полностью модифицированном ПИБ любых сигналов концевых групп, кроме мнимых дуплетов (6,75 и 7,22 м. д.) в ароматической части спектра ЯМР ¹H, свидетельствует о том, что по выбранной методике фенол алкилируется ПИБ строго в *para*-положение по отношению к гидроксильной группе.

Эксклюзионные хроматограммы полученных образцов свидетельствуют о том, что синтезированные ПИБ-ОН обладают ярко выраженным унимодальным молекулярно-массовым распределением (рис. 5). Из данных гелепроникающей хроматографии заметно образование некоторого количества низкомолекулярных примесей в ходе побочных процессов изомеризации и миграции заряда по цепи при модификации ПИБ (см. рис. 5). Однако влияние этих процессов на полидисперсность образующихся ПИБ-ОН незначительно (M_w/M_n увеличивается с 1,16 до 1,18) (см. табл. 2, опыт 7).

Использование разработанного авторами подхода к модификации ПИБ позволяет синтезировать ПИБ-ОН различной функциональности (моно-, ди- и трифункциональные) (табл. 3 и рис. 6) с разной молекулярной массой (рис. 7) без изменения полидисперсности ПИБ, полученного контролируемой катионной полимеризацией (см. табл. 3).

Скорость и степень алкилирования фенола ПИБ по выбранной методике не зависят от молекулярной массы ПИБ. Скорость реакции алкилирования зависит только от заданного избытка субстрата. Так, в случае 40-кратного избытка фенола превращение всех концевых групп в 4-гидроксифенильные занимало одинаковое время (2,5 ч) (см. табл. 3 и рис. 7).

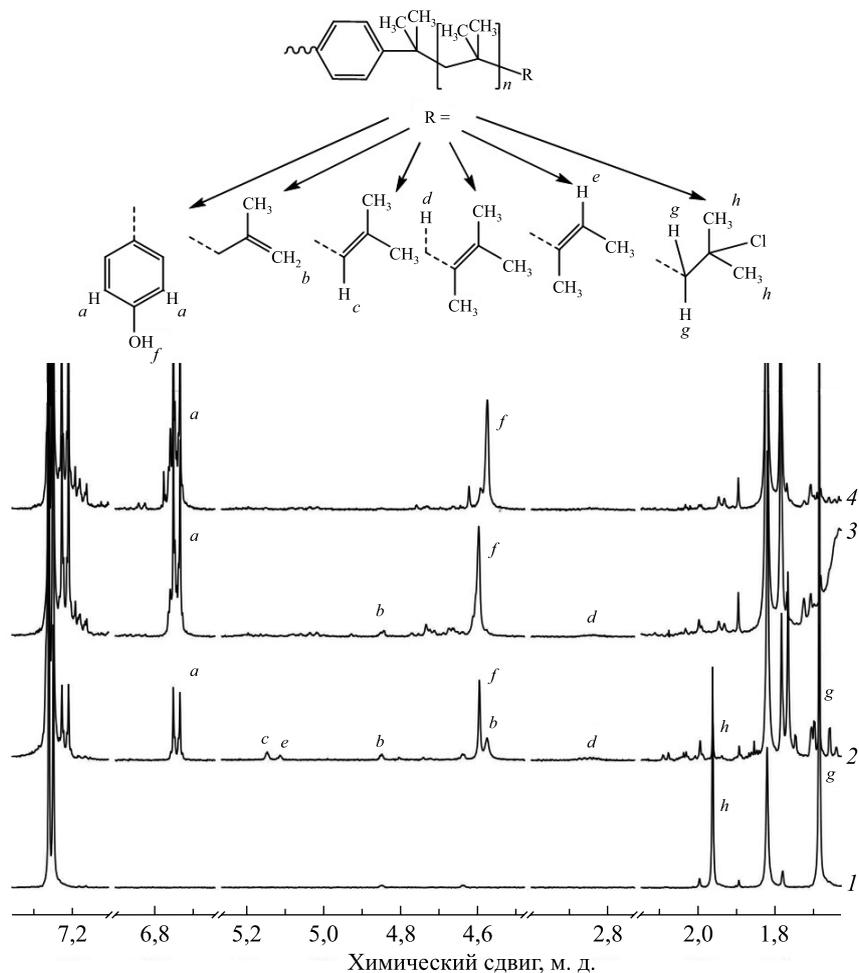


Рис. 4. Фрагменты спектров ЯМР ^1H ПИБ-ОН с различной степенью алкилирования (1 – 0 %, 2 – 36 %, 3 – 58 %, 4 – 89 %)

Fig. 4. Fragments of ^1H NMR spectra of PIB-OH with different degree of alkylation (1 – 0 %, 2 – 36 %, 3 – 58 %, 4 – 89 %)

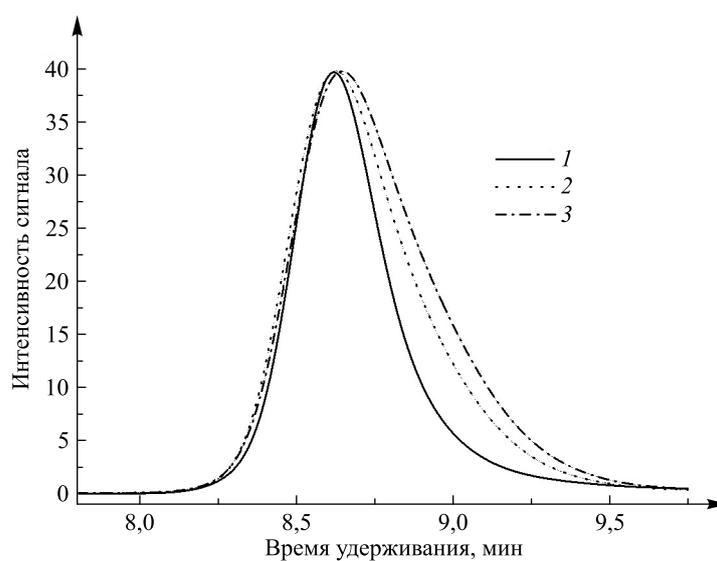


Рис. 5. Эксклюзионные хроматограммы ПИБ-ОН для опыта 7 (см. табл. 2).
 Время алкилирования: 1 – 0 ч, 2 – 1 ч, 3 – 2 ч

Fig. 5. Size-exclusion chromatography curves of PIB-OH for entry 7 (see table 2).
 Alkylation time: 1 – 0 h, 2 – 1 h, 3 – 2 h

Таблица 3

Алкилирование фенола ПИБ различной функциональности с помощью комплекса с хлоридом алюминия

Table 3

Alkylation of phenol with PIB of various functionalities using phenol complex with aluminium chloride

Номер опыта	Функциональность ПИБ	M_n , г/моль	M_w/M_n	Функциональность по концевым группам, мол. %	
				Хлор	4-Гидроксифенил
11	Монофункциональный	1430	1,15	97	0
		1600	1,15	0	98
12	Дифункциональный	6600	1,16	94	–
		6840	1,15	0	100
13	Трифункциональный	2900	1,17	74	–
		3200	1,17	0	97

Примечания: 1. Условия полимеризации: $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{FeCl}_3 \cdot 1,4\text{PrOH}] = 19\text{ ммоль/л}$; $[\text{ИБ}] = 1,2\text{ моль/л}$; функциональность и молекулярную массу ПИБ определяли инициаторы (CumCl, DiCumCl и TriCumCl для моно-, ди- и трифункционального ПИБ соответственно); растворитель – *n*-гексан/ CH_2Cl_2 (60 : 40 по объему); время – 2 мин. 2. Условия модификации: комнатная температура; $[\text{AlCl}_3] : [\text{PhOH}] : [\text{ПИБ}] = 4 : 40 : 1$; время – 2,5 ч.

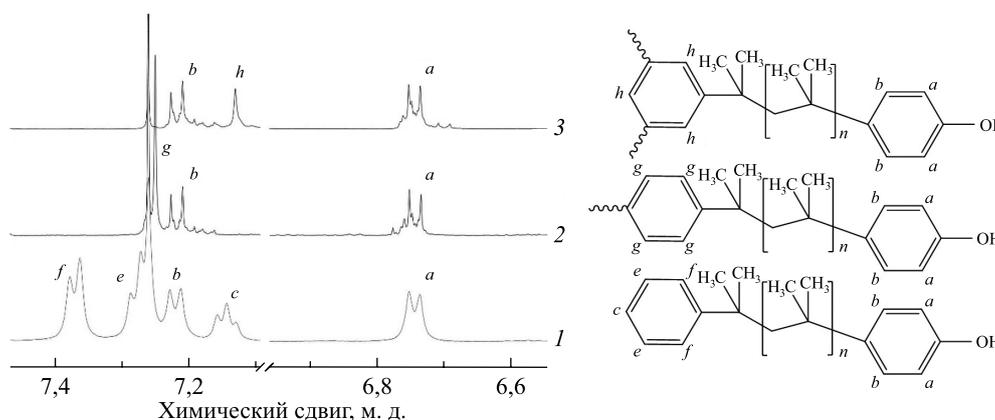


Рис. 6. Фрагменты спектров ЯМР ^1H ПИБ-ОН различной функциональности (1 – монофункциональный, 2 – дифункциональный, 3 – трифункциональный)

Fig. 6. Fragments of ^1H NMR spectra of PIB-OH with different functionalities (1 – monofunctional, 2 – difunctional, 3 – trifunctional)

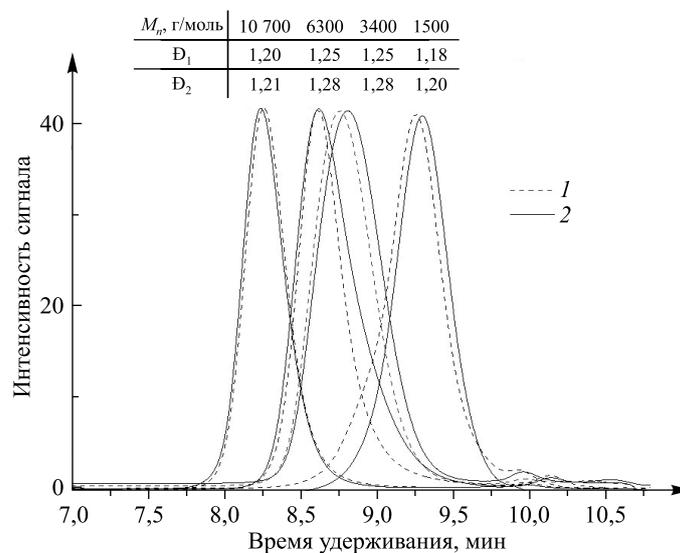


Рис. 7. Эксклюзионные хроматограммы (1 – до модификации, 2 – после модификации) ПИБ-ОН с различной молекулярной массой (D_1 – полидисперсность до модификации, D_2 – полидисперсность после модификации; время алкилирования – 2,5 ч)

Fig. 7. Size exclusion chromatography curves (1 – before the modification, 2 – after the modification) of PIB-OH with various molecular masses (D_1 – polydispersity before the modification, D_2 – polydispersity after the modification; alkylation time – 2,5 h)

Заклучение

Предложен эффективный метод синтеза ПИБ-ОН без стадии выделения полимера. Разработанный метод заключается в совмещении стадий контролируемой катионной полимеризации ИБ и алкилирования фенола ПИБ при комнатной температуре. Показано, что наибольшей скорости модификации удастся достичь в присутствии кратных избытков комплексов состава $LA \cdot PhOH$ ($LA = AlCl_3, FeCl_3$) по отношению к ПИБ. В таких условиях минимизированы побочные реакции, приводящие к уменьшению длины цепи, а скорость модификации не зависит от молекулярной массы ПИБ. Были получены моно-, ди- и трифункциональные ПИБ-ОН с молекулярной массой в диапазоне 1000–10 000 г/моль и низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1,2$).

Библиографические ссылки

1. Brandrup J, Immergut EH, McDowell W, editors. *Polymer handbook*. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons; 1975. [1408 p.].
2. Le Floch P, Meixuanzi S, Tang J, Liu J, Suo Z. Stretchable seal. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018;10(32):27333–27343. DOI: 10.1021/acsami.8b08910.
3. Pinchuk L, Wilson GJ, Barry JJ, Schoephoerster RT, Parel J-M, Kennedy JP. Medical applications of poly(styrene-*block*-isobutylene-*block*-styrene) («SIBS»). *Biomaterials*. 2008;29(4):448–460. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.09.041.
4. Wang KS, Osborne JL, Hunt JA, Nelson MK, inventors; Alza Corporation, assignee. *Polyisobutylene adhesives for transdermal devices*. United States patent US 5508038. 1996 April 16.
5. Zirbs R, Binder W, Gahleitner M, Machl D. «Grafting from»-living cationic polymerization of poly(isobutylene) from silica-nanoparticle surfaces. *Macromolecular Symposia*. 2007;254:93–96. DOI: 10.1002/masy.200750814.
6. Puskas JE, Chen Y, Dahman Y, Padavan D. Polyisobutylene-based biomaterials. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2004;42(13):3091–3109. DOI: 10.1002/pola.20114.
7. Tripathy R, Ojha U, Faust R. Polyisobutylene modified bisphenol A diglycidyl ether based epoxy resins possessing improved mechanical properties. *Macromolecules*. 2011;44(17):6800–6809. DOI: 10.1021/ma201081y.
8. Guo A-R, Yang X-J, Yan P-F, Wu Y-X. Synthesis of highly reactive polyisobutylenes with *exo*-olefin terminals via controlled cationic polymerization with $H_2O/FeCl_3/iPrOH$ initiating system in nonpolar hydrocarbon media. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2013;51(19):4200–4212. DOI: 10.1002/pola.26834.
9. Kumar R, Dimitrov P, Bartelson KJ, Emert J, Faust R. Polymerization of isobutylene by $GaCl_3$ or $FeCl_3$ /ether complexes in nonpolar solvents. *Macromolecules*. 2012;45(21):8598–8603. DOI: 10.1021/ma3017585.
10. Kumar R, De P, Zheng B, Huang K-W, Emert J, Faust R. Synthesis of highly reactive polyisobutylene with $FeCl_3$ /ether complexes in hexane; kinetic and mechanistic studies. *Polymer Chemistry*. 2015;6(2):322–329. DOI: 10.1039/C4PY01039F.
11. Yan P-F, Guo A-R, Liu Q, Wu Y-X. Living cationic polymerization of isobutylene cointiated by $FeCl_3$ in the presence of isopropanol. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2012;50(16):3383–3392. DOI: 10.1002/pola.26126.
12. Bohdan M, Shiman DI, Nikishau PA, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Quasiliving carbocationic polymerization of isobutylene using $FeCl_3$ as an efficient and water-tolerant Lewis acid: synthesis of well-defined telechelic polyisobutylenes. *Polymer Chemistry*. 2022;13(42):6010–6021. DOI: 10.1039/D2PY01106A.
13. Szabó Á, Wacha A, Thomann R, Szarka G, Bóta A, Béla Iván. Synthesis of poly(methyl methacrylate)-poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)-polyisobutylene ABCBA pentablock copolymers by combining quasiliving carbocationic and atom transfer radical polymerizations and characterization thereof. *Journal of Macromolecular Science. Part A, Pure and Applied Chemistry*. 2015;52(4):252–259. DOI: 10.1080/10601325.2015.1007268.
14. Di Serio M, Garaffa R, Santacesaria E. Hydroformylation of polyisobutene. *Journal of Molecular Catalysis*. 1991;69(1):1–14. DOI: 10.1016/0304-5102(91)80099-O.
15. Storey RF, Lee Y. Sulfonation of *tert*-alkyl chlorides: application to the *tert*-chloride-terminated polyisobutylene system. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 1991;29(3):317–325. DOI: 10.1002/pola.1991.080290304.
16. Zhang C-L, Wu Y-X, Xu X, Li Y, Feng L, Wu G-Y. Synthesis of polyisobutylene with arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2008;46(3):936–946. DOI: 10.1002/pola.22437.
17. Boileau S, Mazeaud-Henri B, Blackborow R. Reaction of functionalised thiols with oligoisobutenes via free-radical addition: some new routes to thermoplastic crosslinkable polymers. *European Polymer Journal*. 2003;39(7):1395–1404. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00388-9.
18. Kulai I, Karpus A, Bergbreiter DE, Al-Hashimi M, Bazzi HS. Organocatalytic Michael addition as a method for polyisobutylene chain-end functionalization. *Macromolecular Rapid Communications*. 2020;41(17):2000382. DOI: 10.1002/marc.202000382.
19. Pásztoi B, Trötschler TM, Szabó Á, Szarka G, Kerschler B, Mühlaupt R, et al. Synthesis of tosyl- and nosyl-ended polyisobutylenes with high extent of functionalities: the effect of reaction conditions. *Polymers*. 2020;12(11):2504. DOI: 10.3390/polym12112504.
20. Samunual P, Bergbreiter DE. S_N2 reactions in hydrocarbon solvents using ammonium-terminated polyisobutylene oligomers as phase-solubilizing agents and catalysts. *The Journal of Organic Chemistry*. 2018;83(18):11101–11107. DOI: 10.1021/acs.joc.8b01718.
21. Castano M, Alvarez A, Becker ML, Puskas JE. Synthesis of polyisobutylene-polycaprolactone block copolymers using enzyme catalysis. *Express Polymer Letters*. 2016;10(8):693–700. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.62.
22. Никишев ПА, Ксендзов ЕА, Шиман ДИ, Гапоник ЛВ, Костюк СВ. Синтез функционализированного полиизобутилена и его блок-сополимеров с D,L-лактидом. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:40–50. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-40-50.
23. Toth K, Kecec NC, Nugay N, Kennedy JP. Polyisobutylene-based polyurethanes. VIII. Polyurethanes with —O—S—PIB—S—O— soft segments. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2016;54(8):1119–1131. DOI: 10.1002/pola.27951.

24. Prudnikau A, Shiman DI, Ksendzov E, Harwell J, Bolotina EA, Nikishau PA, et al. Design of cross-linked polyisobutylene matrix for efficient encapsulation of quantum dots. *Nanoscale Advances*. 2021;3(5):1443–1454. DOI: 10.1039/D0NA01012J.
25. Morgan DL, Storey RF. End-quenching of quasi-living isobutylene polymerizations with alkoxybenzene compounds. *Macromolecules*. 2009;42(18):6844–6847. DOI: 10.1021/ma901479n.
26. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of isomerization in the cationic polymerization of isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.
27. Lange A, Csihony S, Kleiner M, inventors; BASF SE, assignee. *Process for preparing functionalized polyisobutenes and derivatives thereof*. United States patent US 2015/0315309 A1. 2015 November 5.
28. Gaffen JR, Bentley JN, Torre LC, Chu C, Baumgartner T, Caputo CB. A simple and effective method of determining Lewis acidity by using fluorescence. *Chem*. 2019;5(6):1567–1583. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.03.022.

References

1. Brandrup J, Immergut EH, McDowell W, editors. *Polymer handbook*. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons; 1975. [1408 p.].
2. Le Floch P, Meixuanzi S, Tang J, Liu J, Suo Z. Stretchable seal. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018;10(32):27333–27343. DOI: 10.1021/acsami.8b08910.
3. Pinchuk L, Wilson GJ, Barry JJ, Schoephoerster RT, Parel J-M, Kennedy JP. Medical applications of poly(styrene-*block*-isobutylene-*block*-styrene) («SIBS»). *Biomaterials*. 2008;29(4):448–460. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.09.041.
4. Wang KS, Osborne JL, Hunt JA, Nelson MK, inventors; Alza Corporation, assignee. *Polyisobutylene adhesives for transdermal devices*. United States patent US 5508038. 1996 April 16.
5. Zirbs R, Binder W, Gahleitner M, Machl D. «Grafting from»-living cationic polymerization of poly(isobutylene) from silica-nanoparticle surfaces. *Macromolecular Symposia*. 2007;254:93–96. DOI: 10.1002/masy.200750814.
6. Puskas JE, Chen Y, Dahman Y, Padavan D. Polyisobutylene-based biomaterials. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2004;42(13):3091–3109. DOI: 10.1002/pola.20114.
7. Tripathy R, Ojha U, Faust R. Polyisobutylene modified bisphenol A diglycidyl ether based epoxy resins possessing improved mechanical properties. *Macromolecules*. 2011;44(17):6800–6809. DOI: 10.1021/ma201081y.
8. Guo A-R, Yang X-J, Yan P-F, Wu Y-X. Synthesis of highly reactive polyisobutylenes with *exo*-olefin terminals via controlled cationic polymerization with H₂O/FeCl₃/PrOH initiating system in nonpolar hydrocarbon media. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2013;51(19):4200–4212. DOI: 10.1002/pola.26834.
9. Kumar R, Dimitrov P, Bartelson KJ, Emert J, Faust R. Polymerization of isobutylene by GaCl₃ or FeCl₃/ether complexes in nonpolar solvents. *Macromolecules*. 2012;45(21):8598–8603. DOI: 10.1021/ma3017585.
10. Kumar R, De P, Zheng B, Huang K-W, Emert J, Faust R. Synthesis of highly reactive polyisobutylene with FeCl₃/ether complexes in hexane; kinetic and mechanistic studies. *Polymer Chemistry*. 2015;6(2):322–329. DOI: 10.1039/C4PY01039F.
11. Yan P-F, Guo A-R, Liu Q, Wu Y-X. Living cationic polymerization of isobutylene coinitiated by FeCl₃ in the presence of isopropanol. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2012;50(16):3383–3392. DOI: 10.1002/pola.26126.
12. Bohdan M, Shiman DI, Nikishau PA, Vasilenko IV, Kostjuk SV. Quasiliving carbocationic polymerization of isobutylene using FeCl₃ as an efficient and water-tolerant Lewis acid: synthesis of well-defined telechelic polyisobutylenes. *Polymer Chemistry*. 2022;13(42):6010–6021. DOI: 10.1039/D2PY01106A.
13. Szabó Á, Wacha A, Thomann R, Szarka G, Bóta A, Béla Iván. Synthesis of poly(methyl methacrylate)-poly(poly(ethylene glycol) methacrylate)-polyisobutylene ABCBA pentablock copolymers by combining quasiliving carbocationic and atom transfer radical polymerizations and characterization thereof. *Journal of Macromolecular Science. Part A, Pure and Applied Chemistry*. 2015;52(4):252–259. DOI: 10.1080/10601325.2015.1007268.
14. Di Serio M, Garaffa R, Santacesaria E. Hydroformylation of polyisobutene. *Journal of Molecular Catalysis*. 1991;69(1):1–14. DOI: 10.1016/0304-5102(91)80099-O.
15. Storey RF, Lee Y. Sulfonation of *tert*-alkyl chlorides: application to the *tert*-chloride-terminated polyisobutylene system. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 1991;29(3):317–325. DOI: 10.1002/pola.1991.080290304.
16. Zhang C-L, Wu Y-X, Xu X, Li Y, Feng L, Wu G-Y. Synthesis of polyisobutylene with arylamino terminal group by combination of cationic polymerization with alkylation. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2008;46(3):936–946. DOI: 10.1002/pola.22437.
17. Boileau S, Mazeaud-Henri B, Blackborow R. Reaction of functionalised thiols with oligoisobutenes via free-radical addition: some new routes to thermoplastic crosslinkable polymers. *European Polymer Journal*. 2003;39(7):1395–1404. DOI: 10.1016/S0014-3057(02)00388-9.
18. Kulai I, Karpus A, Bergbreiter DE, Al-Hashimi M, Bazzi HS. Organocatalytic Michael addition as a method for polyisobutylene chain-end functionalization. *Macromolecular Rapid Communications*. 2020;41(17):2000382. DOI: 10.1002/marc.202000382.
19. Pásztói B, Trötschler TM, Szabó Á, Szarka G, Kerschler B, Mühlaupt R, et al. Synthesis of tosyl- and nosyl-ended polyisobutylenes with high extent of functionalities: the effect of reaction conditions. *Polymers*. 2020;12(11):2504. DOI: 10.3390/polym12112504.
20. Samunual P, Bergbreiter DE. S_N2 reactions in hydrocarbon solvents using ammonium-terminated polyisobutylene oligomers as phase-solubilizing agents and catalysts. *The Journal of Organic Chemistry*. 2018;83(18):11101–11107. DOI: 10.1021/acs.joc.8b01718.
21. Castano M, Alvarez A, Becker ML, Puskas JE. Synthesis of polyisobutylene-polycaprolactone block copolymers using enzyme catalysis. *Express Polymer Letters*. 2016;10(8):693–700. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.62.
22. Nikishau PA, Ksendzov EA, Shiman DI, Gaponik LV, Kostjuk SV. Synthesis of functionalized polyisobutylene and its block copolymers with D,L-lactide. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:40–50. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-40-50.
23. Toth K, Kecec NC, Nugay N, Kennedy JP. Polyisobutylene-based polyurethanes. VIII. Polyurethanes with —O—S—PIB—S—O— soft segments. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2016;54(8):1119–1131. DOI: 10.1002/pola.27951.
24. Prudnikau A, Shiman DI, Ksendzov E, Harwell J, Bolotina EA, Nikishau PA, et al. Design of cross-linked polyisobutylene matrix for efficient encapsulation of quantum dots. *Nanoscale Advances*. 2021;3(5):1443–1454. DOI: 10.1039/D0NA01012J.

25. Morgan DL, Storey RF. End-quenching of quasi-living isobutylene polymerizations with alkoxybenzene compounds. *Macromolecules*. 2009;42(18):6844–6847. DOI: 10.1021/ma901479n.

26. Dimitrov P, Emert J, Hua J, Keki S, Faust R. Mechanism of isomerization in the cationic polymerization of isobutylene. *Macromolecules*. 2011;44(7):1831–1840. DOI: 10.1021/ma102645w.

27. Lange A, Csihony S, Kleiner M, inventors; BASF SE, assignee. *Process for preparing functionalized polyisobutenes and derivatives thereof*. United States patent US 2015/0315309 A1. 2015 November 5.

28. Gaffen JR, Bentley JN, Torre LC, Chu C, Baumgartner T, Caputo CB. A simple and effective method of determining Lewis acidity by using fluorescence. *Chem*. 2019;5(6):1567–1583. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.03.022.

Получена 22.12.2023 / принята 25.01.2024.

Received 22.12.2023 / accepted 25.01.2024.