

УДК 66.095.264:678.76

МЕХАНИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИЕНОВ В АНИОННЫХ СИСТЕМАХ

*A. X. Багдасарьян, Б. А. Долгоплоск, В. М. Фролов*

Несмотря на то, что количество работ, посвященных изучению закономерностей анионной полимеризации диенов, очень велико, механизм стереорегулирования в этих процессах остается невыясненным. Высказанные до сих пор соображения [1, 2] касаются только возможных путей образования 1,4-цик-1,4-звеньев, не затрагивая вопроса о формировании других типов структур и их взаимных переходов. В настоящей статье рассматриваются некоторые аспекты этой проблемы.

До сих пор процессы анионной полимеризации диенов были известны лишь для состояния ионных пар. Для выяснения роли свободных ионов большой интерес представляет использование сильно ионизирующих аprotонных растворителей, в частности гексаметилфосфортриамида (ГМФТА), имеющего структуру  $O \leftarrow P \equiv [N(CH_3)_2]_3$ .

Атом фосфора в молекуле ГМФТА расположен в центре пирамиды, образованной тремя атомами азота и атомом кислорода [3]. При этом атомы азота экранированы каждый двумя объемными метильными группами, что стерически очень затрудняет сольватацию аниона как азотом, так и фосфором. В то же время легко доступный атом кислорода способен прочно сольватировать катион. Эти особенности стереохимии и значительная величина диэлектрической постоянной ( $\epsilon = 30$ ) обусловливают ионизирующее действие этого соединения и способствуют проявлению в полной мере истинной природы несольватированного аниона, что находит

Микроструктура полимеров, образующихся под действием литийалкилов

Мономер	Растворитель	Температура, °C	Структура цепи				Литера- тура
			цик-1,4	транс- 1,4	1,2	3,4	
Бутадиен	Гексан	25	43	50	7	—	[15]
	ТГФ	25	10	10	80	—	[15]
	ГМФТА	0	0	13,5	86,5	—	
Изоопрена	Циклогексан	30	80	15	0	5	[16]
	Циклогексан + +10% ТГФ	30	0	26	8	66	[16]
	ТГФ	30	0	0	26	74	[16]
	ГМФТА	0	4*		38	58	
2,3-Диметилбута- диен	Гексан	20	94*		6	—	[17]
	ТГФ	20	41,5*		58,5	—	[17]
Пиперилен	Бензол	30	75*		25	0	[18]
	ТГФ	30	60*		35	5	[18]
1,1-Диметилбута- диен	Бензол	20	83*		17	0	[19]

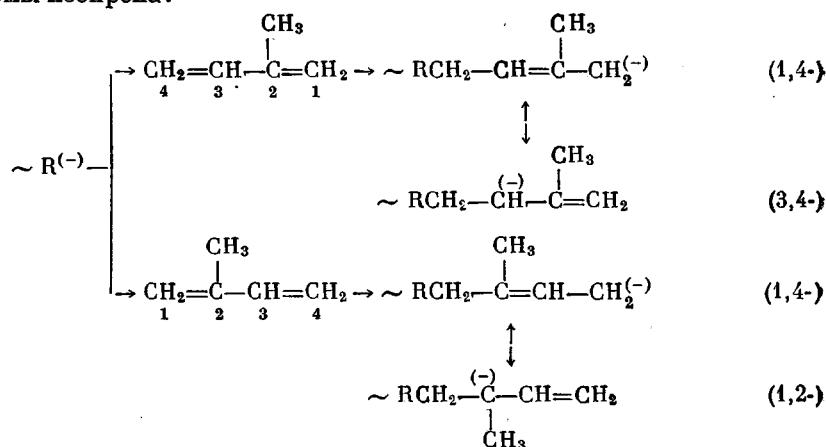
\* Сумма цик- и транс-1,4-звеньев

отражение в целом ряде необычных реакций, протекающих в среде ГМФТА, например реакций металлизации [4, 5].

Изучение электропроводности позволило нам рассчитать константу и степень диссоциации на свободные ионы полибутадиениллития в среде ГМФТА.  $K_{\text{дис}}$  оказалась равной  $5,2 \cdot 10^{-4}$ , а степень диссоциации  $\alpha$  достигает 60% при концентрации полибутадиениллития  $10^{-4}$  моль/л. Соответствующие величины для системы полизопрениллитий — тетрагидрофуран (ТГФ) равны:  $K_{\text{дис}} = 5 \cdot 10^{-10}$  и  $\alpha = 0,1\%$  [6].

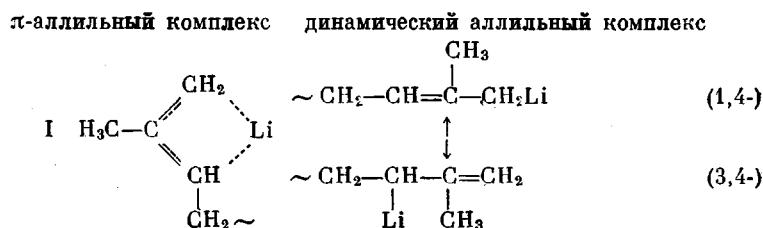
Полимеризация диенов под влиянием органических соединений лития протекает в среде ГМФТА практически мгновенно с образованием интенсивно окрашенных растворов, что подтверждает свободноанионный механизм процесса.

Микроструктуры полибутадиена и полизопрена, полученных при свободноанионной полимеризации, представлены в таблице. Интерес представляют данные о структуре несимметричного изопрена. Количество 1,2- и 3,4-структур в полизопрене (38 и 58% соответственно) становятся близкими (в работе [6] 31 и 47% соответственно), что указывает на почти равную вероятность атаки растущего аниона на первый и четвертый углеродные атомы изопрена:\*

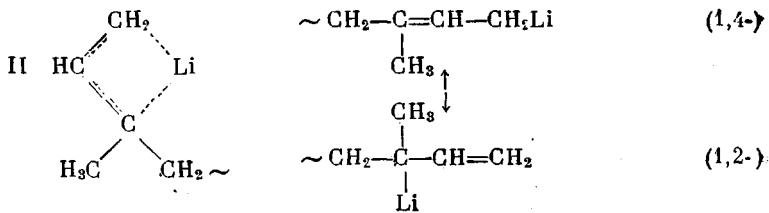


Это должно приводить также к статистическому распределению 1,4-структур строения «голова к хвосту» и «голова к голове» аналогично тому, как это наблюдается при свободнорадикальной полимеризации.

При полимеризации диенов на типичных «анионных» системах (литий-органические соединения в сольватирующих средах, натрий- или калий-органические соединения) активный центр представляет собой ионную пару [7]. Известно, что в эфирных растворах аллильные и кротильные производные лития находятся в состоянии комплексов с делокализацией заряда и противоиона [8—10]. В процессах координационно-анионной полимеризации активный центр, независимо от того, представляет ли он собой динамический или  $\pi$ -аллильный комплекс, может находиться в двух структурных модификациях (I и II):



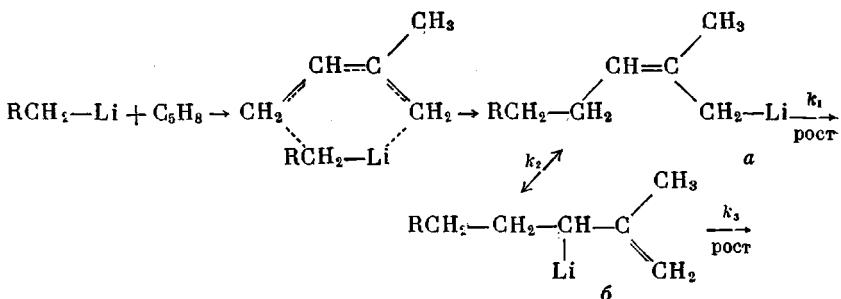
\* Эти структуры отражают лишь два возможных крайних состояния одного и того же аниона.



В дальнейшем для краткости мы везде говорим о динамическом аллильном комплексе, имея при этом в виду лишь делокализацию заряда в подобных системах, существующую и в  $\pi$ -аллильном комплексе.

В углеводородных средах на литийорганических инициаторах микроструктура полидиенов сильно зависит от добавок вещества электронодонорного характера (см. таблицу). Естественно допустить, что постепенно нарастающие изменения в характере стереорегулирования связаны с переходными состояниями от более ковалентной связи  $\text{C}-\text{Li}$ , характерной для аллильных производных лития в неассоциированном состоянии, к состоянию ионной пары с делокализованным зарядом.

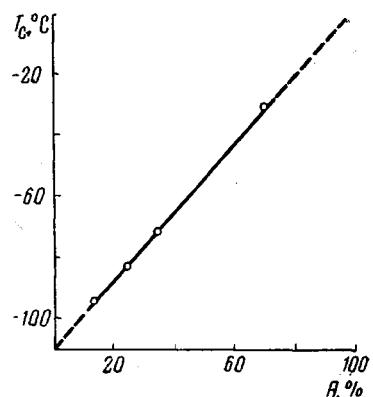
По-видимому, диены присоединяются к  $\text{RLi}$  в положение 1,4-, о чем свидетельствует структура полидиенов, образующихся на литии в углеводородных средах (свыше 90% 1,4-звеньев для всех диенов). Исходя из состояния динамического аллильного комплекса, можно предположить, что процесс полимеризации схематически протекает следующим образом:



В первичном акте осуществляется *цис*-1,4-присоединение, но динамическое равновесие переводит активный центр в другое состояние. Смещение равновесия происходит под действием сольватирующих добавок или координирующего мономера, играющего роль электронодонора. Такое таутомерное равновесие, по-видимому, существует и в углеводородных средах, о чем свидетельствует малое изменение УФ-спектров литийполимерных соединений при замене ТГФ неполярным растворителем, а также лития натрием или калием [11].

Из приведенной схемы следует, что соотношение 1,4- / 1,2-звеньев зависит от соотношения констант  $k_1$  и  $k_3$ . Обратный переход от  $b$  к  $a$  может приводить к *транс*-1,4-конфигурации звена.

В бутадиеновом звене изомеризационные процессы могут протекать более интенсивно, чем в изопреновом, что следует из величины отношения *цис*- / *транс*-звеньев в полимерах, получаемых на литии в углеводородных средах. Для изопрена это отношение равно 6, а для бутадиена 1. Сказанное находится в согласии с тем, что константа скорости



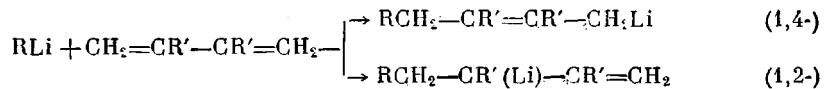
Зависимость температуры стеклования ( $T_g$ ) полибутадиена от содержания винильных групп ( $A$ ).

роста цепи в циклогексане (т. е.  $k_1$ ) для изопрена выше, чем для бутадиена (0,155 и 0,033 соответственно [12]), и что абсолютные константы скорости роста цепи для активного центра  $RLi$  значительно выше, чем для сольватированного центра типа  $RLi \cdot TG\Phi$  [13].

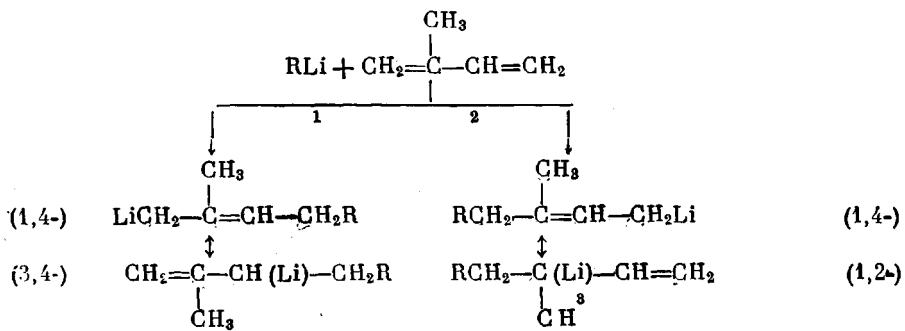
Важно отметить, что формирование 1,4- и 1,2-звеньев происходит на одних и тех же активных центрах, т. е. полимер не представляет собой смеси полимеров с различными структурами. Проведенные нами исследования показали линейную зависимость температуры стеклования поливинилового эфира от содержания винильных групп (см. рисунок). Изменение содержания винильных групп достигалось введением в полимеризующуюся систему различных количеств диэтилового эфира. Как известно [14], изменение температуры стеклования смеси полимеров в зависимости от состава имеет совершенно иной характер. Из этого следует, что на активном центре, имеющем 1,2-конфигурацию, в процессе полимеризации может возникнуть 1,4-звено, и наоборот.

Рассмотрим теперь, каким образом должен присоединяться мономер к растущему концу цепи, чтобы с учетом существования динамического равновесия могла реализоваться микроструктура полимера, характерная для каждого случая.

Бутадиен и 2,3-диметилбутадиен. Вследствие симметрии молекул этих диенов существует только один способ их 1,4-присоединения к  $RLi$ :

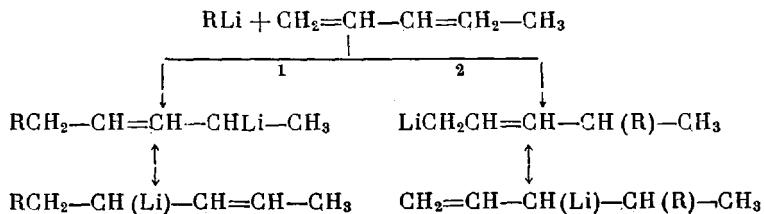


Изопрен. Молекула изопрена несимметрична, и поэтому имеется два пути присоединения этого диена к  $RLi$ :



Основным путем реакции является путь 1 во всех средах и с любым противоионом, и только в сильно сольватирующих растворителях, когда может оказаться существенным вклад свободноанионных стадий, появляются 1,2-структуры.

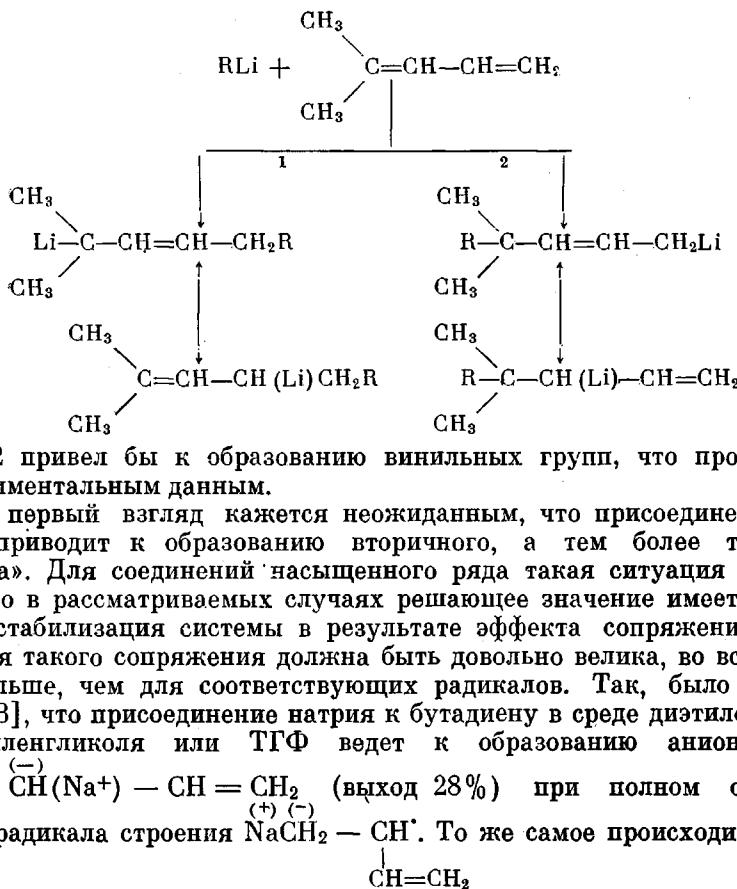
Пипериден. Наличие пропенильных, а не винильных боковых групп в полипиперидене [18] указывает на то, что после присоединения диена к  $RLi$  катион находится у вторичного углеродного атома (путь 1):



Следует отметить, что в недавно опубликованной работе [20] обнаружено появление небольшого количества 3,4-звеньев (боковых винильных

групп) при полимеризации пиперилена в сильно сольватирующих средах. И в этом случае появление 3,4-структур следует приписать свободноанионным процессам.

1,1-Диметильтутадиен. Отсутствие в полимере боковых винильных групп [19] заставляет считать, что Li присоединяется к третичному углеродному атому (путь 1):



Путь 2 привел бы к образованию винильных групп, что противоречит экспериментальным данным.

На первый взгляд кажется неожиданным, что присоединение мономера приводит к образованию вторичного, а тем более третичного «аниона». Для соединений насыщенного ряда такая ситуация маловероятна, но в рассматриваемых случаях решающее значение имеет, по-видимому, стабилизация системы в результате эффекта сопряжения аниона. Энергия такого сопряжения должна быть довольно велика, во всяком случае больше, чем для соответствующих радикалов. Так, было показано [21—23], что присоединение натрия к бутадиену в среде диэтилового эфира, этиленгликоля или ТГФ ведет к образованию анион-радикала  $\overset{(-)}{\text{CH}_2} - \overset{(+)}{\text{CH}}(\text{Na}^+) - \text{CH} = \overset{(-)}{\text{CH}_2}$  (выход 28%) при полном отсутствии анион-радикала строения  $\overset{(+)}{\text{NaCH}_2} - \overset{(-)}{\text{CH}}$ . То же самое происходит и в случае стирола: в образующемся при взаимодействии стирола с натрием анион-радикале с фенильным ядром сопряжен именно анион [24].

Таким образом, исходя из существования динамического равновесия в кротильтных производных щелочных металлов, известные экспериментальные данные о микроструктуре цепи могут быть использованы при рассмотрении химиизма присоединения диенов в процессе полимеризации.

### Выводы

1. На основе представлений о состоянии активного центра в виде динамического аллильного комплекса рассмотрен возможный механизм формирования звеньев в процессе анионной полимеризации диенов.
2. Исходя из известных экспериментальных данных о микроструктуре различных полидиенов, рассмотрен химиズм присоединения диенов к металлогорганическому соединению.
3. Показано статистическое распределение звеньев в полибутадиене, содержащем различные типы структур.
4. Приведены данные о микроструктуре полибутадиена и полизопрена, полученных при свободноанионной полимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Stearns, L. E. Forman, J. Polymer Sci., **41**, 381, 1959.
2. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 1258, 1959.
3. H. Normant, Angew. Chem., **79**, 1029, 1967.
4. H. Normant, I. Villieras, Compt. rend., **260**, 4525, 1965.
5. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 3448.
6. S. Bywater, D. I. Worsfold, Canad. J. Chem., **45**, 1821, 1967.
7. M. Morton, E. E. Bostik, R. A. Livivoni, J. Polymer Sci., **A1**, 1735, 1963.
8. C. S. Johnson, M. A. Weiner, I. S. Waugh, D. Seyferth, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1306, 1961.
9. I. E. Nordlander, I. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1769, 1959.
10. D. Seyferth, T. E. Jula, J. Organomet. Chem., **8**, 13, 1967.
11. S. Bywater, A. F. Johnson, D. I. Woesfold, Canad. J. Chem., **42**, 1255, 1964.
12. H. L. Hsien, J. Polymer Sci., **A3**, 174, 1965.
13. M. Morton, L. S. Fetter, E. E. Bostik, J. Polymer Sci., **C1**, 311, 1963.
14. Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачев, Докл. АН СССР, **155**, 1101, 1964.
15. Р. В. Бесова, А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер и др., Докл. АН СССР, **149**, 1067, 1963.
16. D. I. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., **42**, 2884, 1964.
17. И. А. Лившиц, В. И. Степанова, К. В. Нельсон, А. П. Бerezkin, Высокомолек. соед., **A9**, 2521, 1967.
18. F. Schue, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 980.
19. И. А. Лившиц, В. И. Степанова, Высокомолек. соед., **8**, 1773, 1966.
20. И. А. Лившиц, Т. Т. Денисова, Докл. АН СССР, **179**, 98, 1968.
21. C. F. Francis, W. E. Foster, J. Organ. Chem., **26**, 303, 1961.
22. M. Нигаока, Т. Таканови, М. Мисоно, Когэ кагаку дзасси, **66**, 1080, 1963.
23. П. А. Мошкин, Н. И. Куденко, Л. К. Филиппенко, Синтез и свойства мономеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 212.
24. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2656, 1056.

## ABOUT MECHANISM OF STEREOREGULATION AT POLYMERIZATION OF DIENES IN ANIONIC SYSTEMS

**A. Kh. Bagdasar'yan, B. A. Dolgoplosk, V. M. Frolov**

### Summary

Basing on the concept about active center in state of dynamic allylic complex possible mechanisms of formation of the monomeric units in course of anionic polymerization of dienes and of the elementary acts of the diene additions to organometallic compounds have been formulated. Data on free-anionic polymerization of butadiene and isoprene have been given.