

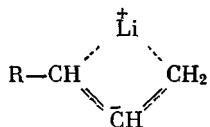
УДК 541.64 : 543.422.4

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИБУТАДИЕНИЛЛИТИЯ С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ  
И ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ**

**В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов\*,  
Н. И. Николаев**

Полимеризация бутадиена в углеводородных растворителях с использованием литийорганических соединений ( $\text{RLi}$ ) в качестве инициаторов протекает через координацию молекулы мономера с концевой связью  $\text{C}-\text{Li}$  и последующее присоединение [1, 2]. Состояние этой связи (полярность, ассоциация) оказывает решающее влияние на скорость процесса и структуру полимера [3, 4]. ЯМР исследования [5, 6] показывают, что в углеводородах

имеет место структура  $\text{R}-\text{CH} \begin{array}{c} \text{Li} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ , которая в тетрагидрофуране (ТГФ) становится подобной делокализованному  $\pi$ -комплексу



Степень ассоциации полибутадиениллития (ПБЛ) и полизопропениллития в углеводородах равна двум [7], в то время как бутиллитий образует гексамеры. В присутствии электронодоноров, например ТГФ, ассоциаты «живых полимеров» разрушаются.

В данной работе изучены ИК-спектры ПБЛ и некоторых его комплексов. Имеющиеся в литературе сведения, касающиеся состояния связей  $\text{C}-\text{Li}$  в живых полимерах и характера их взаимодействия с электронодонорами, а также структуры концевых связей  $\text{C}=\text{C}$ , требуют существенного дополнения. Эти важные для понимания механизма полимеризации вопросы рассмотрены в данной работе.

#### Методика эксперимента

ПБЛ был приготовлен в цельнопаянной вакуумной системе из втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  и бутадиена в растворе изооктана. Компоненты были смешаны при  $-78^\circ$  в соотношении бутадиен:литий = 1,2 и 4 (соответствующие полимеры далее обозначаются как ПБЛ-1,2; ПБЛ-4) и оставлены в сосуде Дьюара на 24 часа при постепенном повышении температуры до комнатной. Полученный ПБЛ, согласно методике двойного титрования, практически не содержал гидроокиси или алкооксида лития. втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  был также приготовлен в цельнопаянной вакуумной системе, где использовали растворитель, высушенный над  $\text{CaH}_2$ , а втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  высушивали над активированным  $\text{MgSO}_4$ . Диметиловый эфир (ДМЭ), приготовленный из метилового спирта по реакции дегидратации с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , неоднократно переконденсированный при низких температурах с  $\text{CaH}_2$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , дозировали в мерные ампулы с перегородками (шаг деления 0,01 мл). Термостатирование и измерение объема осуществляли при  $-75^\circ$ . ТГФ по-

\* Институт органической химии Болгарской АН.

ле кипячения со щелочью обрабатывали калиевым кетилом бензофенона, перегонали на калиевое зеркало и дозировали в ампулы.

Комплексы готовили в приборе (припаинном к аргонно-вакуумной системе), снабженном краном, пробкой из самозатягивающейся резины и двумя отводами, к которым припаивали ампулы с раствором ПБЛ в изооктане и ампулу с эфиrom. Компоненты смешивали при  $-70^\circ$ . Комплекс вводили в охлажденную кювету шприцом. Кювету и подводящие тефлоновые трубы во время заполнения промывали раствором комплекса.

ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20 в области  $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ . Использовали терmostатируемые в интервале  $-70\text{--}40^\circ$  кюветы с окнами из КВг толщиной  $140\text{ мкм}$ . Спектры ПБЛ снимали в растворах гексана и изооктана при концентрации  $0,2\text{--}0,3\text{ моль/л}$ .

### Обсуждение результатов

В ИК-спектрах литийорганических соединений характерно поглощение в области  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , обусловленное валентными колебаниями  $\text{C-Li}$ , и состоящее, как правило, из нескольких полос. Хотя строгое отнесение этих полос не сделано, несомненно, что они связаны с колебаниями остова сложного ассоциата  $\text{RLi}$ . Изменение степени ассоциации, а также взаимодействие  $\text{RLi}$  с электронодонорами приводит к заметным сдвигам полос в этой области спектра. Так, при охлаждении растворов  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  одна из полос  $\nu_{\text{C-Li}} = 550\text{ см}^{-1}$  (другая наблюдается при  $370\text{ см}^{-1}$ ) смещается в высокочастотную область, что связано с увеличением степени ассоциации  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . Низкочастотный сдвиг этой полосы, достигающий  $50\text{ см}^{-1}$ , наблюдается при взаимодействии  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  с эфирами.

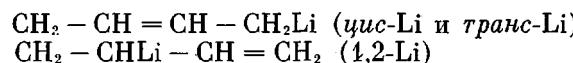
В рассмотренном случае не происходит, однако, существенной перестройки остова  $\text{RLi}$ . В опытах с  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  в лучшем случае имеет место переход из гексамера в тетramer [8]. Более значительных изменений в ИК-спектрах следует ожидать при добавках эфиров к полимерам с концепцией связью  $\text{C-Li}$ , димеры которых разрушаются в эфирах [7].

На рисунке показан ранее не приводившийся в литературе ИК-спектр втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . Полосы  $450$  и  $513\text{ см}^{-1}$  следует отнести к колебаниям остова втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , тетрамерного в углеводородных растворителях [9]. Полосы в интервале  $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , по-видимому, связаны с деформационными колебаниями  $\text{CH}_3$  в  $\beta$ -положении.

Продукт реакции втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  с бутадиеном не поглощает при  $450$  и  $513\text{ см}^{-1}$  (рисунок), что указывает на полное превращение втор- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . В спектре ПБЛ отчетливо наблюдаются три полосы:  $433$ ,  $482$  и  $595\text{ см}^{-1}$ , идентификация которых пока еще затруднена. Обращает на себя внимание полоса  $595\text{ см}^{-1}$ . При охлаждении раствора ее частота повышается на  $5\text{--}7\text{ см}^{-1}$ . Одновременно с этим меняются относительные интенсивности двух других полос. Все это связано с изменением состава ассоциатов.

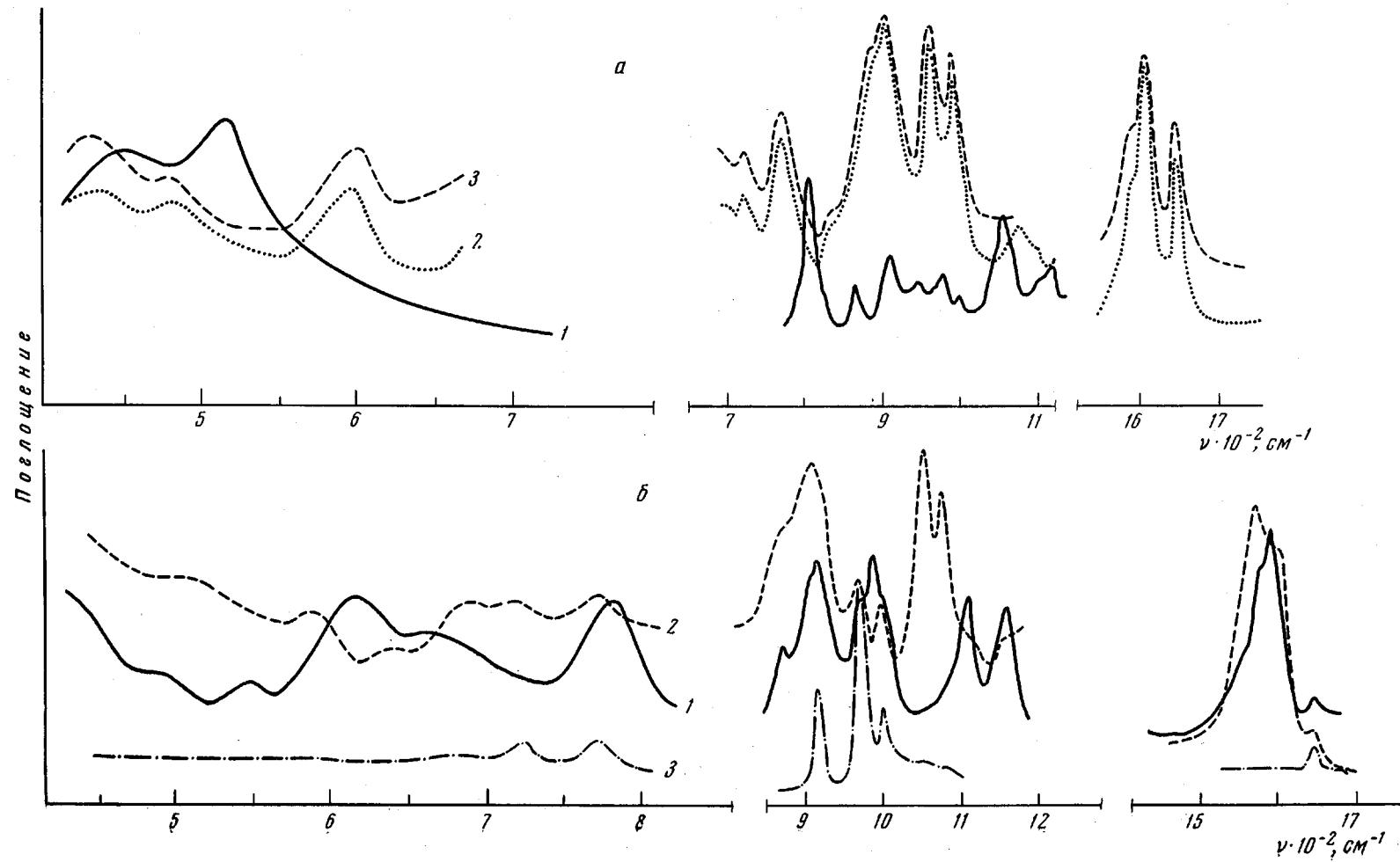
Отнесение полосы  $595\text{ см}^{-1}$  к колебаниям  $\text{C-Li}$  подтверждается тем, что в результате обработки ПБЛ иодистым метилом и ацетоном, когда связи  $\text{C-Li}$  должны разрушаться, либо превратиться в  $\text{C-O-Li}$ , полоса  $595\text{ см}^{-1}$  исчезает.

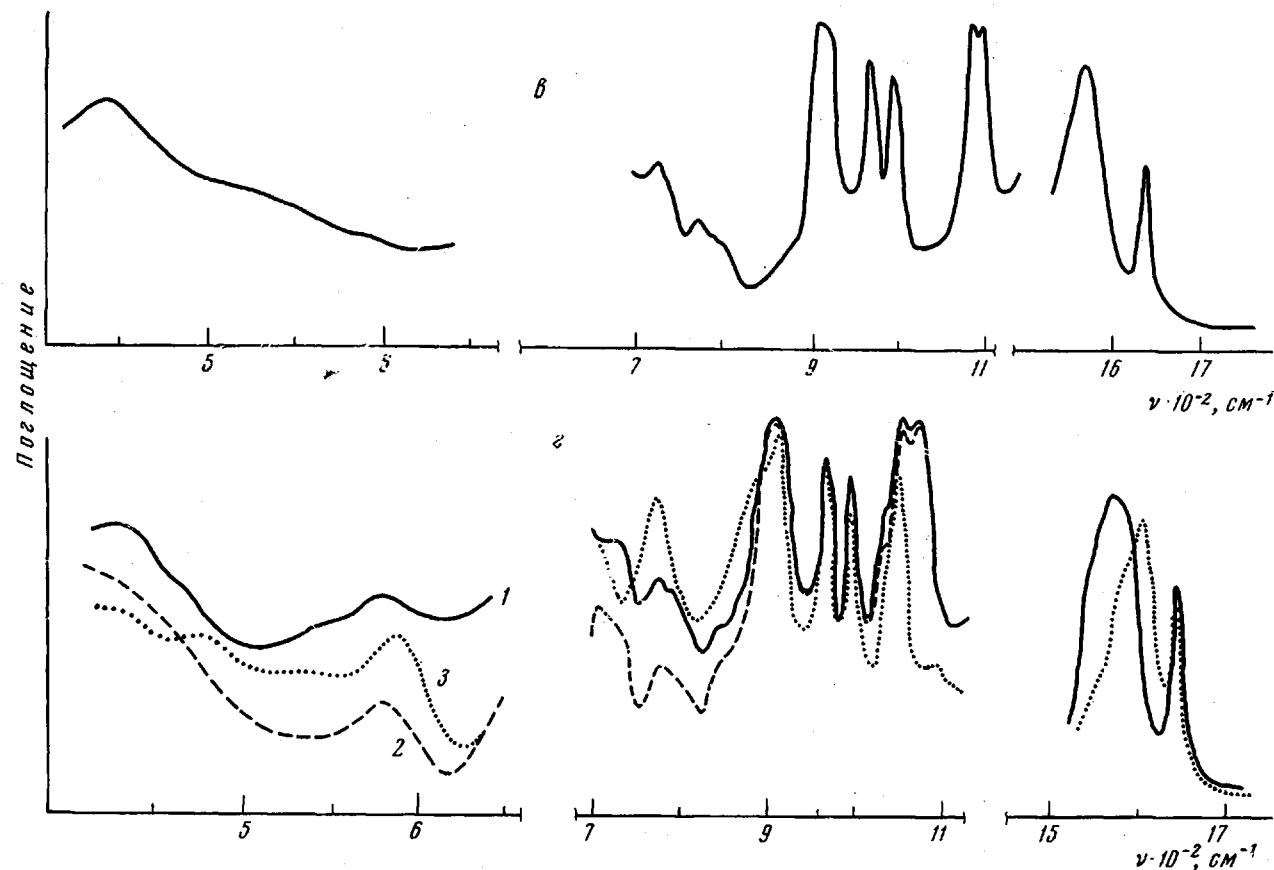
Полагая, что металлизация двойных связей в наших опытах несущественна, мы будем рассматривать лишь три структуры ПБЛ с различным расположением концевых связей  $\text{C-Li}$



Заметное возмущение со стороны атома  $\text{Li}$  испытывают, вероятно, только двойные связи, расположенные в непосредственной близости к  $\text{C-Li}$ . Действительно, в ИК-спектрах ПБЛ-4, как и в спектрах полибутадиена, имеется полоса  $1642\text{ см}^{-1}$  (1,2-структура).

В ИК-спектрах гидролизованных ПБЛ наблюдаются полосы внеплоскостных колебаний  $=\text{CH}$ , относящиеся ко всем трем структурам: *цис* —  $725$ , *транс* —  $964$  и  $1,2\text{--}909\text{--}990\text{ см}^{-1}$ , причем содержание структур для полимеров ПБЛ-1,2 и ПБЛ-4 следующее:  $1,2\text{--}30$  и  $37$ , *транс* —  $60$  и  $37$ ;

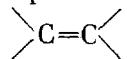




ИК-спектры втор.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (1) и ПБЛ-4 (2, 3); концентрация, моль/л: 0,5 (1), 0,53 (2, 3), температура, °С: 25 (2), -30 (3) (а); ПБЛ-1,2 (1), его комплекса с ТГФ в соотношении 1 : 3 (2) и гидролизованного продукта (3) (б); комплекса ПБЛ-4 с ДМЭ (1 : 3) при -30° (в) и комплексов ПБЛ-4 с ТГФ в соотношении 1 : 3 (1, 2) и 1 : 1 (3) при -30° (1) и 25° (2, 3) (в)

*цис* – 10 и 26 %. В ПБЛ-1,2 практически все звенья С=С являются концевыми и соседними с Li, поэтому, воспользовавшись приведенным выше составом гидролизованного полимера, казалось бы, можно произвести отнесение полос колебаний =СН, возмущенных атомом Li. Однако при гидролизе структура концевых звеньев может измениться [5], например, *цис*-Li → *транс*-Li. Кроме того, ИК-спектр ПБЛ, особенно спектр ПБЛ-1,2 (рисунок, б), довольно сложен, что обусловлено наложением, по крайней мере, двух факторов – многообразия структур (*цис*-, *транс*- и 1,2-) и типов ассоциатов.

Интересно отметить, что при гидролизе ПБ-1,2 возрастает главным образом содержание *транс*-звеньев ( $964 \text{ см}^{-1}$ ) и лишь незначительно *цис*- ( $725 \text{ см}^{-1}$ ) и 1,2- ( $1642 \text{ см}^{-1}$ ). В то же время гидролиз более высокомолекулярного ПБЛ-4 вызывает увеличение доли как *транс*-, так и *цис*-звеньев. Поскольку в ПБЛ-4 *цис*-звеньев содержится всего лишь около 5–8 %, то из сказанного выше следует, что в гидролизованном продукте почти каждое *цис*-звено находится на конце цепи. Можно высказать предположение, что на структуру олигомеров полибутадиена оказывает влияние характер ассоциации соответствующих «живых цепей».

В области валентных колебаний С=С, помимо полосы  $1642 \text{ см}^{-1}$  (1,2-), наблюдаются две интенсивные низкочастотные полосы у  $1590\text{--}1605$  и  $1570\text{--}1585 \text{ см}^{-1}$  (рисунок, а, б). Последние, несомненно, обусловлены концевыми связями С=С ПБЛ и, вероятно, могут быть отнесены к различным структурам ПБЛ. Так, например, в отличие от связи  (транс-), колебания которой не проявляются в ИК-спектре, *транс*-Li может дать полосу заметной интенсивности. Наблюдаемые значения частот концевых связей С=С свидетельствуют о том, что в углеводородных средах ПБЛ не содержит делокализованных структур, подобных аллильной [1, 10].

Рассмотрим ИК-спектры комплексов (рисунок, в, г). Добавление уже незначительных количеств ДМЭ и ТГФ приводит к существенным изменениям всех полос, связанных с колебаниями концевых связей С=С и С–Li. Трехкратный избыток ДМЭ вызывает почти полное разрушение прежнего ассоциата ПБЛ (рисунок, в), о чем свидетельствует возникновение интенсивной полосы  $440 \text{ см}^{-1}$  вместо ранее наблюдавшихся 482 и  $595 \text{ см}^{-1}$ . Эти результаты можно интерпретировать как переход более ассоциированной формы ПБЛ в менее ассоциированную (например, тетramer → димер или димер → мономер). Следует отметить, что в обсуждении результатов мы не можем опереться на данные работы [8], в которой измерена степень ассоциации ПБЛ в присутствии эфиров, ввиду большого различия концентрации (в 1000 раз) и молекулярного веса полимера (в 100 раз).

Другой важный факт обнаруживается при рассмотрении полос валентных колебаний С=С, а именно появление широкой интенсивной полосы с максимумом  $1570 \text{ см}^{-1}$ . По нашему мнению, это обстоятельство указывает на некоторую делокализацию электронов концевых двойных связей в присутствии эфира в согласии с данными ЯМР-спектров [5]. Любопытно отметить, что при этом исчезают полосы деформационных колебаний связей СН, соседних с Li, 775 и  $885 \text{ см}^{-1}$  (рисунок, в). Комплексообразование ДМЭ подтверждается низкочастотным сдвигом полосы валентных колебаний С–О–С  $1096 \text{ см}^{-1}$  на  $12 \text{ см}^{-1}$  (в комплексе ДМЭ с  $\eta$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li  $\Delta\nu = 8 \text{ см}^{-1}$ ).

В условиях избытка ТГФ наблюдается аналогичная картина (рисунок, б, г). Все отмеченные выше явления обратимо зависят от температуры. Изменение интенсивностей полос 430 (ПБЛ, сольватированный ТГФ) и  $595 \text{ см}^{-1}$  (исходный ПБЛ) дает основание полагать, что в присутствии эфиров происходят обратимые изменения строения ассоциата ПБЛ.

Полоса  $\nu_{\text{cos}}$  ТГФ смешена на  $21 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную сторону (в слу-

чае комплекса ТГФ с  $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$   $\Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$ ), кроме того, наблюдается низкочастотное плечо, смещенное на  $40 \text{ см}^{-1}$ . Сложный контур полосы  $\nu_{\text{кос}}$  комплексов ДМЭ и ТГФ с ПБЛ, по-видимому, обусловлен наличием нескольких типов комплексов, в которых участвуют различные структуры ПБЛ.

Эквимольные добавки ТГФ не вызывают разрушения ассоциатов ПБЛ и не оказывают также влияния на полосы концевых связей  $\text{C}=\text{C}$  (рисунок, г). В ИК-спектре дополнительно появляется лишь полоса комплекса ТГФ  $1047 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{кос}}, \Delta\nu = 25 \text{ см}^{-1}$ ), которая свидетельствует о том, что имеет место взаимодействие ПБЛ с молекулами эфира. Существенная перестройка ассоциата ПБЛ, по нашим оценкам, наступает лишь после сольватации каждой концевой связи  $\text{C}-\text{Li}$  двумя молекулами ТГФ. В отношении ДМЭ следует заметить, что этот эфир, по-видимому, из-за малых размеров является более эффективным комплексантом, чем ТГФ.

### Выводы

1. Изучены ИК-спектры олигомеров полибутадиениллития (ПБЛ) в углеводородной среде в широком интервале температур. Обсуждены полосы валентных колебаний  $\text{C}-\text{Li}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и внеплоскостных колебаний  $=\text{CH}$ .

2. На основании анализа ИК-спектров установлено, что добавки диметилового эфира и тетрагидрофурана (3 : 1) вызывают понижение степени ассоциации ПБЛ и образование частично делокализованной структуры концевых связей  $\text{C}=\text{C}$  «живых полимеров».

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, изд-во «Наука», 1970, гл. 1, § 1.
2. M. Szwarc, Carbanions Living Polymers and Elektron Transfer Processes, Interscience Publishers, 1969, p. 436.
3. H. Morita, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5853, 1957.
4. M. Morton, L. J. Fetter, E. E. Bostick, J. Polymer Sci., **C1**, 311, 1963.
5. F. E. Naylor, H. L. Hsieh, T. C. Randal, Macromolecules, **3**, 486, 1970.
6. F. Schue, D. J. Worsfold, S. Bywater, Polymer Letters, **7**, 821, 1969.
7. M. Morton, L. J. Fetter, R. A. Pett, J. F. Meier, Macromolecules, **3**, 377, 1970.
8. H. L. Lewis, T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **92**, 4664, 1970.
9. D. J. Worsfold, S. Bywater, J. Organomet. Chem., **9**, 1, 1967.
10. W. H. Glaze, P. C. Jones, Chem. Communic., 1969, 1434.
11. P. West, J. I. Purmont, S. V. McKinley, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 797, 1968.

### SPECTROSCOPIC STUDY OF THE COMPLEXING OF POLYBUTADIENYL LITHIUM WITH TETRAHYDROFURAN AND DIMETHYL ETHER

V. N. Zgonnik, K. K. Kalnin'sh, Kh. B. Tsvetanov,  
N. I. Nikolaev

#### Summary

Polybutadienyl lithium (PBLi) has been prepared by reaction of butadiene with sec-BuLi (4 : 1). The IR-spectra of PBLi and its complexes with dimethyl ether (ME) and tetrahydrofuran (THF) have been studied in isoctane solution in the temperature range  $-30 - +30^\circ$ . The bands  $433$ ,  $482$  and  $595 \text{ cm}^{-1}$  are ascribed to the stretching vibrations of  $\text{C}-\text{Li}$ ;  $1580$  and  $1603 \text{ cm}^{-1}$  to the stretching vibrations of the end  $\text{C}=\text{C}$  bonds. At the reactants ratio 1 : 1 the complexing of PBLi with THF and ME manifests itself only in low-frequency shift of  $\nu_{\text{кос}}$ . In the presence of ether excess (3 : 1), the breaking up of the PBLi associate (decrease of association degree) is observed (disappearance of the  $482$  and  $595 \text{ cm}^{-1}$  bands and appearance of an intensive  $440 \text{ cm}^{-1}$  band) as well as formation of partly delocalized structure of the end PBLi bonds (appearance of a wide intensive bond at  $1570 \text{ cm}^{-1}$ ).