

УДК 541.64 : 547.315

СТРОЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ИЗОПРЕНА

В. П. Юдин, Л. Н. Кондюрина, В. Я. Климова

Получены продукты присоединения изопрена к втор. бутиллитию со средней степенью полимеризации 1,6 и 3,6. После гидролиза активного раствора ректификацией выделены фракции с преимущественным содержаниемmonoаддуктов, димеров, тримеров и т. д. МВР пробы 1 оценено методом газовой, а пробы 2 — жидкостной хроматографией. Полученные результаты совпадают с МВР, рассчитанным по молекулярным весам фракций. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что присоединение первой молекулы изопрена происходит в положения 4, 1; 1,4 и 4, 3 на 89; 3 и 8% соответственно. Последующие присоединения происходят в виде *цикло-4, 1, транс-4, 1* и 4, 3. Изучено изменение показателя преломления и удельного веса от степени полимеризации.

Удобным объектом исследования активных центров при полимеризации диенов на литийорганических соединениях являются «живущие» олигомеры. В работе [1] было найдено, что при постепенном введении эквимольного количества паров изопрена в бензольный раствор втор.- или трет. бутиллития при 10° образуется смесь 80% $R\text{M}_1\text{Li}$ и 20% $R\text{M}_2\text{Li}$. Методом ЯМР было показано, что соотношение *цикло-4, 1* и *транс-4, 1*-форм в $R\text{M}_1\text{Li}$ равно 2 : 1. Авторы не обнаружили в «живущих» олигомерах присутствия атома лития в положении 3, в то время как в дезактивированном водой олигомере найдено ~10% присоединения изопрена изопренильного типа [2, 3].

Мортон с сотр. считают, что существует равновесие лишь между σ - и π -аллильной формой активного центра с преобладанием последней в сольватирующих средах. В этом случае в дезактивированных продуктах должны существовать только формы $R(4,1)\text{H}$ и $R(4,3)\text{H}$ с увеличением доли последней в эфирах. Действительно, в работе [4] отмечено изменение соотношения пиков в хроматограмме двух основных продуктов, отнесенных к присоединениям $\text{n-C}_4\text{H}_9(1,4)\text{H}$ и $\text{n-C}_4\text{H}_9(4,3)\text{H}$, от 2,05 в диэтиловом эфире до 3,30 при замене растворителя «живущего» олигомера на гептан и снова 2,0 после удаления гептана и введения диэтилового эфира. Присоединение изопрена к n -бутиллитию проводили в диэтиловом эфире, чем объясняется высокое содержание $\text{n-C}_4\text{H}_9(4,3)\text{H}$. Вместе с тем найденное присоединение $\text{n-C}_4\text{H}_9(1,4)\text{H}$ не может быть объяснено существованием указанного равновесия [3].

Высокомолекулярный полизопрен, синтезируемый на литийорганических инициаторах в углеводородных средах, имеет 4—7% 3,4-звеньев [5].

В олигомерном изопрениллитии было найдено также ~10% 3,4 звеньев, однако не ясно, в какой форме происходит присоединение (1,4- или 4,1-, 4,3 или 3,4-) при внедрении по связи литий — углерод молекул изопрена. Для выяснения этого нами выбран путь выделения продуктов после гидролиза олигоизопрениллития с последующим разделением продуктов и анализом их структуры. Желательно также было оценить МВР продуктов присоединения изопрена с целью определения пригодности этого метода для получения олигомеров с узким МВР.

Экспериментальная часть

Втор.бутиллитий – технический продукт с содержанием лития, не связанного с углеродом, 4,85% (по анализу двойным титрованием втор.бутиловым спиртом в присутствии о-фенантролина [6]); его концентрировали вакуумированием при комнатной температуре до содержания активного лития 2,3 г-экв./л. Втор.бутиллитий применяли в виде раствора в гексан-гептановой фракции с содержанием 0,4% бензола и 5,5% толуола. Изопрен 99,5%-ный готовили по методике [5].

Реактор из нержавеющей стали объемом 3 л вакуумировали 1 час при нагревании до 200–250°, заполняли аргоном, охлаждали и промывали раствором втор.бутиллития. Загружали 1,45 л раствора втор.бутиллития и в течение 4 час. подавали 680 мл изопрена в виде паров при интенсивном перемешивании реакционной среды и температуре –2–1°.

Реакцию проводили при 20–25° в течение 15 час. и получали 1060 мл реакционной смеси (проба 1). Вновь охлаждали реактор, и к оставшемуся продукту подавали 350 мл изопрена в виде паров. Выдерживали реакционную смесь при 20–30° в течение 4 час. и выгружали 1100 мл раствора (проба 2). Соотношение изопрен – втор.бутиллитий уточняли по составу продуктов реакции.

Пробы дезактивировали дистиллированной водой, продутой аргоном. Всю углеводородную часть отмывали водой до нейтральной реакции и подвергали ректификации на колонке диаметром 30 мм с трехгранной двухмиллиметровой насадкой Левина высотой 300 мм из никромовой проволоки диаметром 0,2 мм. Ректификацию проводили сначала при атмосферном давлении, затем под вакуумом. Состав отдельных фракций определяли на хроматографе «Цвет-1» при 110 и 180° с колонкой длиной 2 и 4 м, наполненной кирпичом ТНД-ТСМ с 10% алиэзона N, давление гелия 0,4 ати. Составmonoаддуктов определяли на капиллярной колонке диаметром 0,25 мм, длиной 50 м заполненной скваланом, при 56°. ИК-спектры снимали на ИКС-14 и интерпретировали по [7]. Спектры ЯМР снимали на приборе фирмы Japan Electron Optik Lab с частотой 60 и 100 Мгц.

МВР пробы 2 уточняли гель-проникающей хроматографией [8]. Колонка диаметром 2 см и высотой 50 см содержала метилметакрилатные гели. Элюент (метил-этилкетон) подавали со скоростью 1 мл/мин при 20°. Калибровали прибор фракциями полизифиров.

Гидрирование проводили при 20° в течение 3 час. в присутствии палладия, нанесенного на мел, в растворе спирта.

Молекулярный вес фракций определяли криоскопически в бензole.

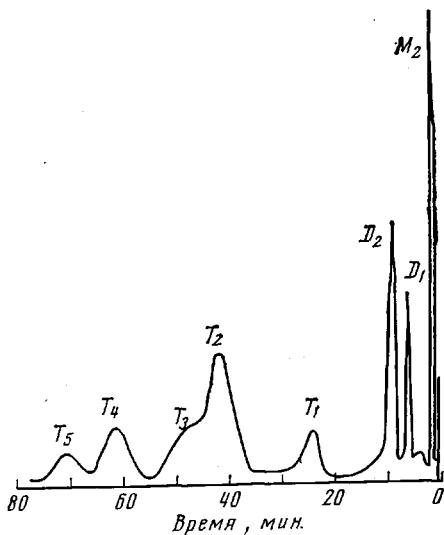


Рис. 1. Хроматограмма пробы 1 (растворитель не показан). Чувствительность детектора: 10 (пики D_1 и D_2) и 100 (M_2)

Результаты и их обсуждение

Газохроматографический (ГХ) анализ пробы 1 показал наличие восьми продуктов (рис. 1), отнесенных к monoаддуктам (M_2), димерам (D_1 , D_2) и тримерам (T_1 – T_5). Расшифровку хроматограммы проводили на основании сопоставления молекулярного веса, масс, состава и микроструктуры фракций, полученных ректификацией смеси. Количественное соотношение продуктов (табл. 1) рассчитывали с учетом наличия фракции тетрамеров, которые хроматографически не определяются даже при повышении температуры колонки хроматографа до 200°.

Ректификацией пробы 1 удалось выделить фракцию monoаддуктов изопрена с хроматографической чистотой 98% и т. кип. 141–142°/764 тор, n_D^{20} 1,4249, d_4^{20} 0,739. С помощью ИК- (табл. 2) и ЯМР-спектров (рис. 2, а) в ней было найдено 10,2 и 10,0% изопренильного присоединения изопре-

Таблица 1

Состав продуктов присоединения изопрена к вторичному бутиллитику
(n — мольное отношение изопрена : литий)

Продукт	Т. кип., °C	Определено газохроматографически, вес. %		Определено гель-проникающей хроматографией, вес. % ($n = 3,6$)
		$n = 1,6$	$n = 3,6$	
Моноаддукты *:				
M ₁	—	4,0		
M ₂	—	42,3	6,3	6,0
M ₃	—	1,2		
Димеры:				
X ₁	175—185	—	1,8	
X ₂	185—195	—	2,7	
D ₁	224—228	11,0	1,6	17,0
D ₂	241—250	19,5	13,1	
Тримеры:				
T ₁	278—282	0,8	1,2	
T ₂	290	6,6	3,0	
T ₃	293	4,8	2,4	22,0
T ₄	298—302	3,1	4,5	
T ₅	308—316	1,1	3,8	
Тетрамеры		5,7		15,0
Пентамеры		—		13,0
Гексамеры		—	59,7	11,0
Гептамеры		—		7,0
Октамеры и выше		—		9,0

* M₁ — 2,5-диметилгептен-1; M₂ — 2,5-диметилгептен-2; M₃ — 3,5-диметилгептен-2.

Таблица 2

Микроструктура фракций по ИК-спектрам

Фракция, №	Состав фракций, вес. %	Содержание присоединений, % (в расчете на изопреновые азотные)		Соотношение интенсивностей полос поглощения $\frac{2965 \text{ см}^{-1}}{2925 \text{ см}^{-1}}$ *
		изопропенильных	винильных	

Проба 1

1	Растворитель — 50; M — 50	45	2,8	1,1
2	M — 98	40,2	<0,5	1,22
3	M — 14,6; D ₁ — 31,2; D ₂ — 54,2	20,7	<0,5	1,17
4	D ₂ — 2,8; T ₁ — 5,0; T ₂ — 39,1; T ₃ — 28,5; T ₄ — 18,4; T ₅ — 6,2	27,2	<0,5	1,1

Проба 2

1	M — 69,5; X ₁ — 19,4; X ₂ — 11,1	25,0	12,6	1,13
2	X ₁ — 1,2; X ₂ — 3,2; D ₁ — 0,6; D ₂ — 24,2; T ₁ — 6,7; T ₂ — 15,7; T ₃ — 12,7; T ₄ — 24,2; T ₅ — 12,1	15,4	1,6	1,12
3	X ₁ — 5,6; X ₂ — 12,0; D ₁ — 10,4; D ₂ — 60,8; T ₅ — 11,2	45,7	2,6	1,12

* Для натурального каучука — 1,12; для натуральной гуттаперчи — 0,69.
Примечание. Часть фракции 3 пробы 2 отобрана до фракции 2.

на соответственно. Капиллярной хроматографией в этой фракции было обнаружено два продукта в соотношении 91,5 и 8,5% с т. кип. 140 и 137°. После частичного (14%) гидрирования моноаддуктов на хроматограмме были получены пики двух новых продуктов с более низкой температурой кипения в соотношении 97,3 : 2,7.

Вид и положение пиков на хроматограмме пробы 2 такие же, как и в пробе 1, но основная часть продуктов пробы 2 (54,0 вес.%) газохроматографически не определяется. Анализ фракций, выделенных из пробы 2,

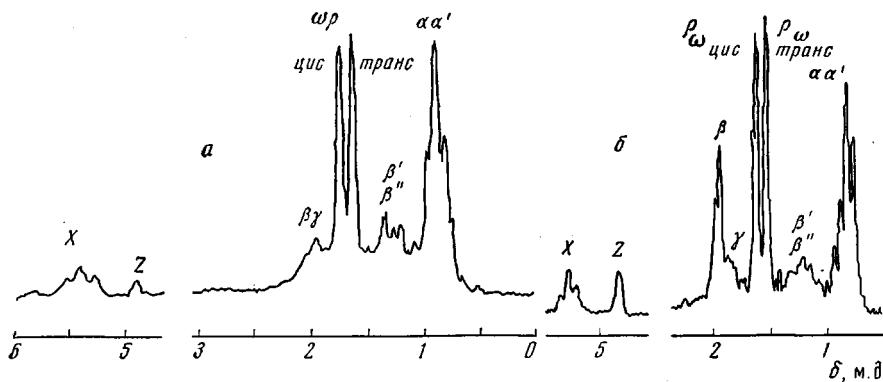
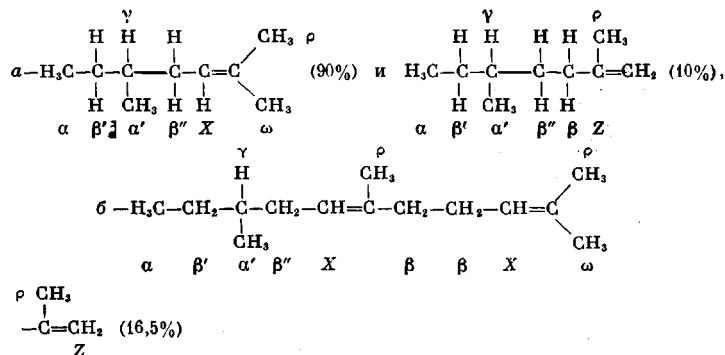


Рис. 2. Спектры ЯМР фракции моноаддуктов (а) и фракции димеров (б) пробы 1 при 25° и частоте 60 (а) и 100 Мгц (б); стандарт — ТМС (а) и ГМСО (б); растворитель CDCl_3 (а) и CCl_4 (б)



показал наличие еще двух изомеров X_1 и X_2 , отсутствующих на общей хроматограмме пробы 1. Жидкостная хроматограмма пробы 2 приведена на рис. 3, ЯМР-спектр при частоте 100 Мгц фракции димеров — на рис. 2, б.

Изменение показателя преломления и удельного веса фракций с увеличением их молекулярного веса показано на рис. 4.

Моноаддукты. Хорошая сходимость между результатами ИК-, ЯМР- и ГХ-анализа позволила отнести пик с т. кип. 137° к продукту присоединения изопропенильного типа.

Результаты ГХ-анализа частично гидрированного продукта показали, что это присоединение R(4,3)H, так как гидрирование соединений R(4,3)H и R(4,1) дает 2,5-диметилпентан (т. кип. 135—136°), а соединений R(3,4)—2,3,4- trimетилгексан (т. кип. 139,1°); последний не был обнаружен. Легко-кипящий гидрированный компонент, по-видимому, относится к 3,5-диметилпентану (т. кип. 136°) — продукту гидрирования соединения R(1,4)H.

Найденное количество данного компонента ($\approx 2,7\%$) согласуется с 4% присоединения R(1,4)H, определенного в работе [9] путем обработки моноаддуктов озоном и анализом на ацетальдегид.

Таким образом, первое присоединение изопрена к втор.бутиллитию происходит в положении R(4,1)Li; R(1,4)Li и R(4,3)Li в процентном отношении 89 : 3 : 8, что согласуется с данными работы [9].

Димеры. ИК- и ЯМР-спектроскопический анализ фракции димеров пробы 1 (т. кип. 25–98°/3 тор, $M=175$) с содержанием моноаддуктов 14,6 % показал 20,7 и 16,5 присоединений изопренильного типа соответственно. Это соответствует половине содержания продукта Δ_1 (табл. 2). Следовательно, Δ_1 может быть смесью продуктов R(4,3)(4,1) и R(4,1)(4,3) с небольшим содержанием продуктов R(4,3)(4,3)H и R(1,2)(4,3)H. Последние были обнаружены в пробе 2 и отнесены: $X_1=R(1,2)(4,3)H$ или R(4,3) · (1,2)H, а $X_2=R(4,3)(4,3)H$.

Рис. 3. Хроматограммы фракции моноаддуктов проб 1 и 2

Рис. 4. Зависимость удельного веса (*a*) и показателя преломления (*b*) от \bar{P}_n олигомеров изопрена

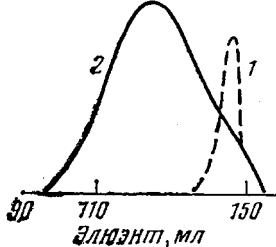


Рис. 3

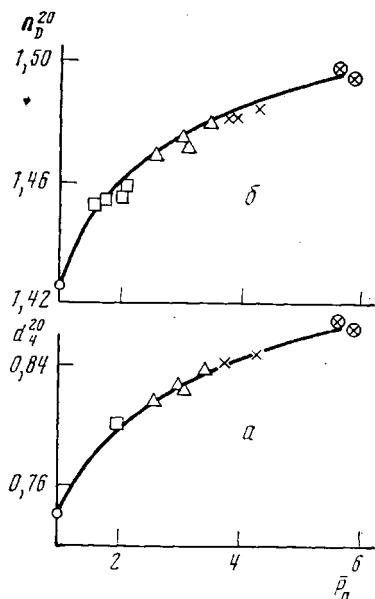


Рис. 4

Таким образом, димеры в пробе 1 имеют состав R(4,3)(4,1)H[R-(4,1) · (4,3)H] – 36 и R(4,1)(4,1) – 64 %.

В пробе 2 соотношение димеров иное: R(1,2)(4,3)H[R(4,3)(1,2)H] – 9,4; R(4,3)(4,3)H – 14,1%; R(4,3)(4,1)H[R(4,1)(4,3)H] – 8,3 и R(4,1)(4,1)H · [R(4,1)(1,4)H] – 68,2%.

Общее содержание звеньев 4,3 в димерах пробы 1 – 18, пробы 2 – 22%; звеньев 1,2 в димерах пробы 2 – 4,7%.

Соотношение пиков метильных протонов при $\delta=1,53$ и 1,61 м. д. (рис. 2, б) близко к единице; следовательно, с учетом равного вклада в это поглощение концевых метильных групп от $=C-(CH_3)_2$ соотношение транс-4,1 и цис-4,1 присоединений первой молекулы изопрена близко к единице.

Поскольку конфигурация цис- или транс-1,4 в «живущем» моноаддукте может быть зафиксирована только после присоединения второй молекулы изопрена, можно предположить, что такое соотношение было и в «живущем» моноаддукте.

Эти результаты отличаются от данных работы [9], где было высказано предположение о содержании 80–100% звеньев цис-1,4 в димерах, полученных при концентрации втор.бутиллития 1 моль/л. Ранее [10] при степени полимеризации изопрена ~8 при 80–90° и концентрации *n*-бутиллития в гептане 1–1,5 моль/л также было найдено в олигомере только 50% звеньев цис-1,4.

Анализ соотношения звеньев *цис*-1,4 и *транс*-1,4 по полосам поглощения при 2965 и 2925 см^{-1} дал противоречивые данные, по-видимому, из-за влияния метильных групп бутильного радикала и для олигомеров непригоден.

Т р и м е ры. Наличие пяти пиков на хроматограмме тримеров не позволяет достоверно отнести их к индивидуальным веществам. Можно предположить, что продукт присоединения 4,3 содержится во фракции, к которой относятся пики T_1 и T_2 .

МВР проб 1 и 2 равно 1,1 и 1,2 соответственно. Гель-проникающей хроматографией пробы 2 получены близкие результаты ($M_w/M_n=1,19$).

Воронежский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
14 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Schue, D. J. Worsfold, S. Bywater, J. Polymer Sci., B7, 823, 1969.
2. F. Schue, D. J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 3, 509, 1970.
3. M. Morton, L. A. Falvo, Polymer Preprints, 12, 398, 1971.
4. W. Gerbert, J. Hinz, H. Sinn, Makromolek. Chem., 144, 97, 1971.
5. В. П. Шагалов, В. П. Юдин, А. Р. Самоцветов, Н. И. Травникова, Каучук и резина, 1968, № 8, 5.
6. S. C. Watson, L. J. Eastham, J. Organomet. Chem., 2, 165, 1967.
7. К. В. Нельсон, Г. С. Соловьевникова, Каучук и резина, 1972, № 4, 4.
8. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A11, 4110, 1969.
9. F. Schue, S. Bywater, Bull. Soc. Chim. France, 1970, № 1, 271.
10. В. П. Юдин, Диссертация, 1968.