

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1974

УДК 541.64:542.952

## О СОСТОЯНИИ КОНЦЕВЫХ ЗВЕНЬЕВ ПОЛИБУТАДИЕНЛИТИЯ

*В. Н. Згонник, К. К. Калниныш, Е. Ю. Шадрина,  
Н. В. Смирнова, Н. И. Николаев*

Сравнением полученных ИК-спектров полибутадиенлития (ПБЛ) с массовым числом 6 и 7 показано, что полосы 435 и  $485 \text{ см}^{-1}$  в спектре ПБЛ относятся к валентным колебаниям связи C—Li. Полосы 600, 690 и  $775 \text{ см}^{-1}$  вызваны СН деформационным колебанием концевых звеньев, что следует из сопоставления спектров ПБЛ и ПБЛ( $D_6$ ). Показано, что спектр ПБЛ( $D_6$ ) переходит в спектр ПБЛ при полимеризации в кювете. Изучено комплексообразование ПБЛ с ТГФ и диметиловым эфиром и показан обратимый характер взаимодействия ПБЛ с эфирами, протекающий в два этапа (до соотношения ТГФ:ПБЛ  $\approx 1$  — первый этап и 2–10 — второй). При избытке ТГФ наблюдается резкое изменение спектра ПБЛ: исчезновение полос СН колебаний концевых звеньев, за исключением полосы около  $690 \text{ см}^{-1}$ , которая заметно возрастает. Описаны изменения двойной связи C=C в концевом звене. Дано предварительное отнесение полос СН в спектре и объяснение наблюдаемым явлениям.

Природа активных концов «живых» полимеров в значительной мере определяет характер полимеризации и структуру образующегося полимера [1]. В последнее время, наряду с кинетическими исследованиями, изучение «живых» полимеров интенсивно проводится спектральными методами, которые дают сведения о распределении зарядов в концевых звеньях и об их структуре, о полярности концевой связи C—Li. ЯМР исследования полибутадиенлития (ПБЛ) [2, 3] показывают, что состояние концевых звеньев различно в углеводородных и электронодонорных растворителях, причем в последних концевое звено имеет структуру делокализованного  $\text{Li}-\text{комплекса } \text{RCH}=\text{CH}_2$ . В работах [4, 5] определен состав концевых звеньев полибутадиена (ПБ) и с этой точки зрения интерпретирован механизм полимеризации бутадиена. ПБЛ, подобно другим литий-органическим соединениям [6], сильно ассоциирован и способен к комплексообразованию с электронодонорами, в частности с эфирами. Степень ассоциации высокомолекулярного ПБЛ равна четырем [7]. Присутствие эфиров разрушает ассоциаты [8].

Данные ИК-спектров ПБЛ немногочисленны. Имеются лишь сведения о частотах C=C концевых двойных связей [5]. Частично этот пробел восполнен в [9]. Настоящая работа посвящена изучению ИК-спектров ПБЛ и его комплексов. Основное внимание удалено интерпретации ИК-спектра концевых звеньев ПБЛ, для этой цели синтезированы ПБЛ с изотопом  $^6\text{Li}$ .

### Экспериментальная часть

Олигомеры ПБЛ и его комплексов приготавляли по методике, описанной ранее [9]. Степень полимеризации варьировали в пределах 1–4. ПБЛ ( $^6\text{Li}$ ) приготовлен из вторичного BuLi, а ПБЛ( $D_6$ ) получен из  $C_4D_6$ . Последний синтезирован из  $C_2D_5OD$  на алюмосиликатном катализаторе, затем многократно переконденсирован,

сушили на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и очищали от возможных примесей альдегидов и кетонов взаимодействием с  $\text{BuLi}$ .

ИК-спектры растворов ПБЛ в изооктане снимали на спектрофотометре UR-20; использовали жидкостные кюветы толщиной 140  $\mu\text{м}$ , термостатируемые в интервале  $-40 - 30^\circ\text{C}$ .

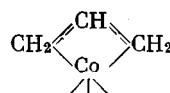
### Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах ПБЛ следует выделить три группы полос, связанных с концевыми звеньями, а именно: 1) полосы валентных колебаний  $\text{C}-\text{Li}$ , 2) полосы внеплоскостных деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  при двойных связях и 3) полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ . Предполагая, что ИК-спектр звеньев, соседних с концевыми (а тем более внутренних звеньев), не возмущается концевым атомом  $\text{Li}$ , мы связываем все спектральные особенности ПБЛ именно с концевыми звеньями. Рассмотрим полосы валентных колебаний  $\text{C}-\text{Li}$ . Для литийорганических соединений характерно поглощение в области  $300 - 700 \text{ см}^{-1}$ , причем из-за сильной ассоциации этих соединений обычно наблюдается несколько полос  $\nu_{\text{C}-\text{Li}}$  [10]. Так, можно указать на дублет  $550$  и  $370 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре гексамерного  $\eta$ - $\text{BuLi}$  или дублет  $450$  и  $512 \text{ см}^{-1}$  для вторичного  $\text{BuLi}$  [9].

Олигомеры ПБЛ в области  $400 - 700 \text{ см}^{-1}$  имеют более сложный спектр (рис. 1). Из наблюдающихся четырех полос:  $430, 485, 530$  (плечо) и  $600 \text{ см}^{-1}$  только первые две связаны с валентными колебаниями  $\text{C}-\text{Li}$ , поскольку они испытывают ожидаемый высокочастотный сдвиг на  $20 \text{ см}^{-1}$  при замене  $^7\text{Li}$  на  $^6\text{Li}$ . Что касается полосы  $600 \text{ см}^{-1}$ , то в спектре ПБЛ ( $^6\text{Li}$ ) она смешена незначительно, но при дейтерировании ПБЛ сдвигается к  $512 \text{ см}^{-1}$ . Последнее дает основания отнести полосу  $600 \text{ см}^{-1}$  к деформационным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  с некоторой примесью  $\nu_{\text{C}-\text{Li}}$ .

ИК-спектр ПБЛ, в особенности полосы валентных колебаний  $\text{C}-\text{Li}$ , чувствителен к длине цепи (рис. 1) и изменению температуры. Так, при охлаждении раствора наблюдается перераспределение интенсивностей полос  $430$  и  $485 \text{ см}^{-1}$  в пользу первой. Заметим, что полоса  $430 \text{ см}^{-1}$  доминирует в спектре ПБЛ, состоящего из одного звена ( $n=1$ ), для которого можно ожидать наиболее прочную ассоциацию молекул. Эти факты заставляют предполагать, что полосы  $430$  и  $485 \text{ см}^{-1}$  связаны с различными ассоциатами ПБЛ.

Область деформационных колебаний концевых групп  $\text{CH}$  достаточно сложна, в нее должны быть включены полосы  $600, 690, 705$  и  $775 \text{ см}^{-1}$ , группа из трех полос у  $900 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы у  $980$  и  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Все они исчезают при гидролизе ПБЛ и смешаются при его дейтерировании (рис. 1, 2). Необходимо отметить, что по мере укорочения цепи ПБЛ его ИК-спектр обогащается дополнительными полосами. Как известно, внеплоскостным колебаниям  $=\text{CH}$  в ИК-спектре ПБД соответствуют четыре полосы:  $725$  — цис-,  $967$  — транс- и дублет  $909$  и  $990 \text{ см}^{-1}$  — 1,2-структура [11]. В случае ПБЛ обнаруживается значительно большее число полос, и в этом прежде всего заключена трудность их интерпретации. Один из центральных вопросов состоит в том, что представляют собой концевые звенья ПБЛ и в какой мере они отличаются по своему состоянию от звеньев ПБ. Можно сослаться на данные, полученные для  $\pi$ -аллилтрикарбонилcobальта [12], которые показывают, что из-за сильного возмущения атомом  $\text{Co}$  двойная связь в аллильном радикале полностью делокализуется



Как следствие этого в ИК-спектре отсутствует поглощение у  $1600 \text{ см}^{-1}$ , свойственное изолированной связи  $\text{C}=\text{C}$ .

Концевые звенья ПБЛ, однако, не претерпевают столь глубоких изменений, о чем свидетельствуют последние данные ЯМР [4, 5], а также наличие ИК-полосы у  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Что касается концевых звеньев ПБЛ, то им, по-видимому, можно приписать структуры типа 1,4-(*цис*- и *транс*-) или 1,2-, которые, однако, заметно возмущены атомом Li.

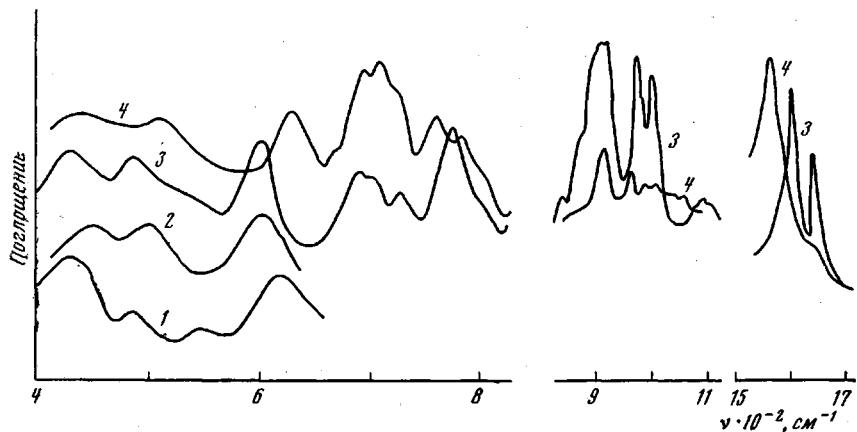


Рис. 1. ИК-спектры ПБЛ: 1 –  ${}^7\text{Li}$  ( $n=1$ ), 2 –  ${}^6\text{Li}$  ( $n=4$ ), 3 –  ${}^7\text{Li}$  ( $n=4$ ); 4 –  ${}^7\text{Li}(D_6)$ ; концентрация ПБЛ 0,4 моль/л, растворитель – изооктан

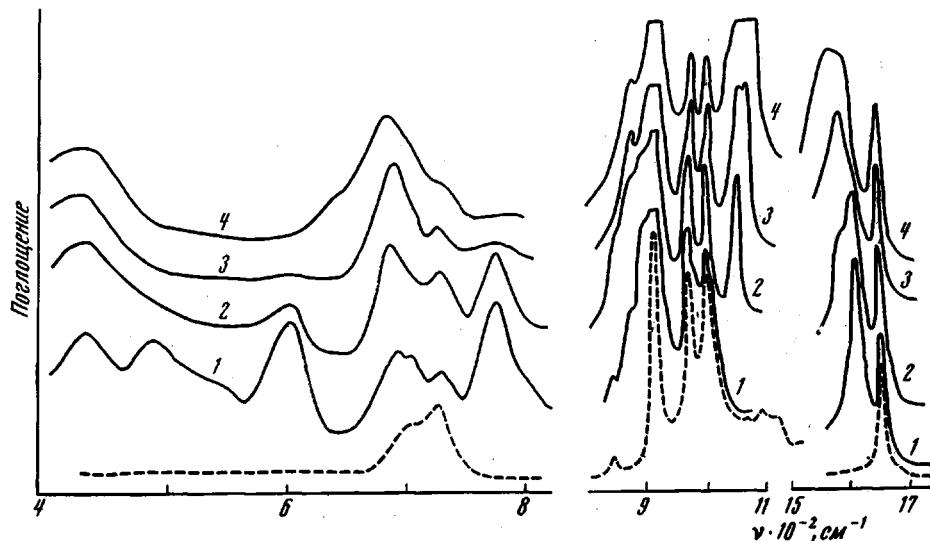


Рис. 2. ИК-спектр ПБЛ ( ${}^7\text{Li}$ ) ( $n=4$ ) (1) и с добавками ТГФ в соотношениях 2 : 1 (2); 1 : 2 (3); 1 : 5 (4); пунктир – ИК-спектр гидролизованного ПБЛ ( $n=4$ )

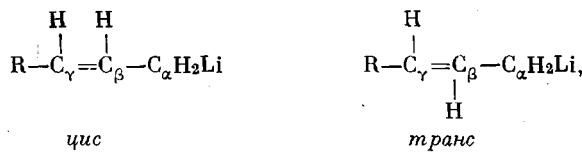
Поскольку имеющиеся данные по ИК-спектрам ПБЛ не позволяют сделать однозначного вывода о составе концевых структур, мы обратились к результатам исследований ЯМР [4, 5], касающихся состава этих структур. Показано, что концевые звенья ПБЛ представлены только 1,4-структурой с примерно одинаковым содержанием *цис*- и *транс*-структур; 1,2-структура не обнаружена в концевых звеньях, хотя ее содержание во внутренних звеньях достигает 50% и более. Последнее объясняется тем [4], что 1,2-структура образуется присоединением мономера к  $\gamma$ -атому углерода. Заметим, однако, что при гидролизе комплексов ПБЛ наблюдается увеличение содержания 1,2-структуры по мере добавления ТГФ (таблица).

По-видимому, нельзя исключить, что при определенных условиях, например в присутствии электронодоноров, возможен переход одной концевой структуры ПБЛ в другую.

#### Влияние ТГФ на изменение структуры ПБЛ

ПБЛ : ТГФ	$\frac{\ln I_0/I_{1,2-(910 \text{ см}^{-1})}}{\ln I_0/I_{\text{транс-}(970 \text{ см}^{-1})}}$	$\frac{\ln I_0/I_{1,2-(990 \text{ см}^{-1})}}{\ln I_0/I_{\text{транс-}(970 \text{ см}^{-1})}}$
—	1,6	2,1
4 : 1	1,9	2,2
2 : 1	2,2	2,4
1 : 2	—	2,5
1 : 5	—	2,6
1 : 10	—	2,7

Тем не менее, противоречие между обилием полос в ИК-спектре ПБЛ и тем фактом, что они обусловлены только *цис*- и *транс*-структурами, обращает на себя внимание. Одно из возможных объяснений состоит в том, что вследствие неэквивалентности связей  $C_6H$  и  $C_7H$ , которая может возникнуть в звеньях



становятся разрешенными внеплоскостные колебания, при которых атомы водорода выходят по разные стороны из плоскости двойной связи. Дополнительное усложнение спектра ПБЛ может быть вызвано его ассоциацией.

Обращаясь к ИК-спектру ПБЛ, следует указать прежде всего на две интенсивные полосы: 600 и  $775 \text{ см}^{-1}$ , которые при дейтерировании смещаются к 512 и  $632 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы мы связываем с внеплоскостными колебаниями  $>\text{CH}$  в *цис*-структуре и маятниковыми колебаниями  $\text{CH}_2$  при атоме Li. Группе полос у  $900 \text{ см}^{-1}$  в спектре ПБЛ ( $D_6$ ) отвечает несколько близко расположенных полос у  $700 \text{ см}^{-1}$ , а полосы 980 и  $1000 \text{ см}^{-1}$  сдвигаются к 763 и  $780 \text{ см}^{-1}$ . Эта область спектра, вероятнее всего, обусловлена *транс*-структурой. Полосы 690 и  $705 \text{ см}^{-1}$  будут рассмотрены в связи с комплексами ПБЛ. Интересно отметить, что ИК-спектр ПБЛ ( $D_6$ ) переходит в спектр ПБЛ при добавлении эквимольного количества бутадиена к раствору «живого» полимера ПБЛ ( $D_6$ ), при этом по мере протекания реакции, которая проводится в кювете, в спектре появляются все отмеченные выше полосы ПБЛ. Участок спектра  $2000-2400 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C—D) во всех деталях совпадает для ПБЛ ( $D_6$ ) и продукта его гидролиза  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, полосы  $\nu_{\text{C-D}}$  концевых звеньев либо малоинтенсивны и тогда перекрываются полосами  $\nu_{\text{C-D}}$  внутренних звеньев, либо лежат вне пределов этой области.

Наконец, обратимся к полосе валентных колебаний C=C концевых звеньев ПБЛ, которая наблюдается у  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Она одиночна для образцов ПБЛ с различной длиной цепи, полученных в особо чистых условиях. Напомним, что полосы  $\nu_{\text{C-C}}$  ПБ имеют следующие характеристики: полоса  $\nu_{\text{C-C}}$  звеньев запрещена в ИК-спектре, в КР-спектре она наблюдается у  $1672 \text{ см}^{-1}$ ; слабая полоса *цис*-звеньев и средняя полоса 1,2-звеньев имеют частоты 1656 и  $1642 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Для концевых структур ПБЛ также можно было бы ожидать полосы различной частоты и интенсивности. Однако в действительности обнаруживается лишь одна полоса высокой интенсивности у  $1600 \text{ см}^{-1}$ , которую предварительно можно отнести к *транс*-звеньям ПБЛ.

Добавки электронодоноров — эфиров к ПБЛ приводят к значительным изменениям спектра концевых звеньев (рис. 2), которые невозможно объяснить, не предполагая резкой перестройки их состояния. Эти изменения обратимы, что было показано в специальном опыте. Для этой цели получены спектры ПБЛ, его комплекса с избытком ТГФ и ПБЛ после удаления ТГФ \* вакуумированием. Первый и третий спектры совпадали.

Постепенное добавление ТГФ или диметилового эфира к ПБЛ (рис. 2) приводит к возрастанию низкочастотной полосы  $425 \text{ см}^{-1}$ , которая становится доминирующей при избытке эфира. Низкочастотный сдвиг  $\nu_{\text{C}-\text{Li}}$ , сопровождающийся понижением степени ассоциации, наблюдался также в случае комплексов  $n\text{-BuLi}$  с ТГФ [13].

В области деформационных колебаний связей СН при добавках эфиров происходят значительные изменения, завершающиеся при 10-кратном избытке эфира полным исчезновением рассмотренных выше полос и резким увеличением интенсивности полосы  $690 \text{ см}^{-1}$ . Характер изменения каждой из полос различен. Так, полоса  $775 \text{ см}^{-1}$ , оставаясь неизменной по частоте и форме, убывает по мере возрастания концентрации эфира в комплексе и практически исчезает в спектре эквимольного комплекса ПБЛ с ТГФ или  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Полоса  $600 \text{ см}^{-1}$  убывает в целом аналогично, хотя и испытывает заметное размытие в низкочастотную сторону. Последней исчезает группа полос у  $900 \text{ см}^{-1}$ . Вначале наблюдается лишь низкочастотный сдвиг (рис. 2), и лишь при 10-кратном избытке ТГФ исчезает последняя из полос этой группы у  $866 \text{ см}^{-1}$ . Это явление более отчетливо наблюдается в спектре ПБЛ ( $D_6$ ), поскольку в этом случае интересующая нас область  $700\text{--}800 \text{ см}^{-1}$  свободна от полос ТГФ и  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ .

При комплексообразовании полоса валентных колебаний ТГФ  $1075 \text{ см}^{-1}$  смещается к  $1048 \text{ см}^{-1}$  для первой молекулы ТГФ, присоединяющейся к ассоциату (тетрамеру) ПБЛ, и к  $1055 \text{ см}^{-1}$  для полностью сольватированного ПБЛ.

Различный характер последовательного присоединения ТГФ к ПБЛ может быть «объяснен» сильной зависимостью состояния каждого атома Li в ассоциате от сольватации его соседей за счет  $\sigma-\pi$ -сопряжения. Подобный сдвиг полосы ТГФ в комплексе не наблюдался при ступенчатой сольватации  $n\text{-BuLi}$  [13].

Наиболее примечательным в спектрах комплексов ПБЛ является замена полос деформационных колебаний С—Н единственной полосой  $680\text{--}690 \text{ см}^{-1}$  (во всяком случае, нам не удалось обнаружить какой-либо другой отчетливой полосы, появляющейся в спектрах комплексов). В спектре ПБЛ ( $D_6$ ) полоса  $680 \text{ см}^{-1}$  сдвигается к  $550 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, сольватация концевых атомов Li молекулами эфира приводит к глубоким перестройкам концевых звеньев. По мере добавления эфира к ПБЛ, по нашему мнению, происходит некоторое перераспределение состава концевых структур (на это указывает различный характер убывания полос), завершающееся исчезновением характерных спектральных особенностей этих структур. По-видимому, можно говорить об образовании в присутствии эфиров некоторой усредненной концевой структуры, для которой полоса деформационных колебаний связей С—Н наблюдается у  $680 \text{ см}^{-1}$ .

Полоса валентных колебаний С=С в спектрах комплексов ПБЛ ступенчато смещается вначале до  $1570$ , а затем  $1550 \text{ см}^{-1}$ . Основной причиной низкочастотного сдвига  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , вероятно, является сильная поляризация связи С—Li в результате присоединения молекулы эфира. Отрицательный заряд, возникший на  $\alpha$ -углеродном атоме, смещается на двойную связь, вызывая ее делокализацию. Этот фактор в значительной степени ответст-

\* После удаления остается небольшое количество ТГФ в комплексе ( $<0,25 \text{ моль ТГФ/моль ПБЛ}$ ), которое заметным образом не влияет на ИК-спектр ПБЛ.

вен за ускорение полимеризации ПБЛ в присутствии эфиров. Наряду с ним обычно рассматривается другой — понижение степени ассоциации «живых» полимеров при взаимодействии с эфирами, однако его роль недостаточно выяснена.

При сопоставлении полученных результатов с данными ЯМР [4, 5] можно отметить следующие два обстоятельства. Во-первых, в ЯМР-спектрах ПБЛ при добавлении эфиров наблюдается лишь сдвиг сигналов при некотором перераспределении их интенсивностей, в то время как ИК-спектры претерпевают коренные изменения. Во-вторых, указанные изменения в ИК-спектрах совершаются в области эквимольного состава комплекса, где сдвиг ЯМР сигналов протонов концевых звеньев еще невелик. Возможно, причина такого несоответствия заключается в том, что ИК-спектры, в отличие от ЯМР спектров, фиксируют более коротковременные состояния.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Tobolsky, R. J. Boudreou, *J. Polymer Sci.*, **51**, 553, 1961.
2. F. E. Naylor, H. E. Hsieh, J. C. Randall, *Macromolecules*, **3**, 486, 1970.
3. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, *J. Polymer Sci.*, **B9**, 61, 1971.
4. S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingsworth, *Macromolecules*, **5**, 389, 1972.
5. W. H. Glaze, J. E. Hanack, M. L. Moore, J. Chaudhuri, *J. Organomet. Chem.*, **44**, 39, 1972.
6. Е. А. Коврижных, А. И. Шатенштейн, Успехи химии, **38**, 1836, 1969.
7. D. J. Worsfold, S. Bywater, *Macromolecules*, **5**, 393, 1972.
8. M. Morton, L. J. Fetters, R. A. Pett, I. F. Meier, *Macromolecules*, **3**, 327, 1970.
9. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., **A15**, 900, 1973.
10. T. L. Btown, D. W. Dickerhout, D. A. BaJus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1371, 1962.
11. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 28, 39.
12. D. C. Andrews, G. Davidson, *J. Chem. Soc., D. T.*, 1972, 1381.
13. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, Е. Ю. Шадрина, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1972, 1937.