

УДК 541.64:543.422.4:547.422

ИК-СПЕКТРЫ ОЛИГОИЗОПРЕНИЛЛИТИЯ И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

*A. A. Давидян, B. N. Згонник, K. K. Калнины,
H. I. Николаев*

Получены ИК-спектры олигоизопрениллития (ОИЛ) со средней степенью полимеризации $\bar{n}=1.5$; 3 и 8 в области 400—1700 см^{-1} . Методом изотопного замещения Li^7 на Li^6 показана принадлежность полосы 455 см^{-1} к колебаниям C—Li. Сравнение спектра ОИЛ со спектрами гидролизата и полизопрена показало наличие ряда полос, относящихся к CH_2 - и CH-колебаниям концевого звена ОИЛ. При добавлении тетрагидрофурана к ОИЛ полоса C=C концевого звена смещается от 1600 см^{-1} до 1570 см^{-1} , не меняя своего положения и при больших избытках ТГФ; в этих условиях исчезает ряд полос CH_2 - и CH-колебаний и появляется интенсивная полоса $\sim 670 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемые изменения объясняются процессом комплексообразования тетramerного ассоциата ОИЛ с ТГФ, который при увеличении соотношения ТГФ : Li приводит к диссоциации тетрамера до менее ассоциированных форм, закомплексованных с ТГФ.

Состояния концевых звеньев олигоизопрениллития (ОИЛ), как и олигобутадиениллития (ОБЛ) весьма специфичны и характеризуются значительным перераспределением электронной плотности на всех углеродных атомах концевого звена по сравнению с внутренними звеньями. Согласно данным ЯМР-спектров [1—3], «живые» концы ОИЛ и ОБЛ представлены лишь двумя структурами *цикло*- и *транс*-4,1 (в случае ОБЛ 4,1- и 1,4-звенья тождественны), причем структуры типа 1,2- и 2,3-звеньев присутствуют лишь в крайне малых количествах. Образование небольших количеств 3,4-звеньев в полизопрене (ПИ) объясняется тautомерным превращением 1,4- и 3,4-структур в концевых звеньях [1].

ОИЛ, подобно ОБЛ, ассоциирован в углеводородных растворителях, степень ассоциации равна четырем [4, 5] (по данным Мортона — двум [6]). Добавки электронодоноров, например эфиров, не только понижают степень ассоциации, но и приводят к существенным перестройкам структуры концевых звеньев. Олигоизопрен, полученный на системах втор-BuLi — электродонор, обогащен 3,4-структурой [7].

ИК-спектры ОИЛ не опубликованы, поэтому в настоящей работе сделана попытка рассмотреть в общих чертах характерные полосы поглощения ОИЛ, опираясь на те отнесения полос концевых звеньев, которые сделаны при анализе ИК-спектров ОБЛ [8—12].

ИК-спектры получены на спектрометре UR-20 в области 400—1800 см^{-1} . Использовали проточные жидкостные кюветы из KBr, толщиной 140 $\mu\text{м}$, термостатируемые в интервале температур 30—40°. Перед заполнением кювету многократно промывали охлажденным раствором ОИЛ. ОИЛ и его комплексы готовили в цельнопаянной вакуумной установке по методике [8, 10]. ОИЛ ($n=3$ и 8) получали взаимодействием втор-BuLi и изопрена в бензole по методике [7, 10], после чего бензол использовали для приготовления комплексов. ОИЛ ($n=1.5$) получали взаимодействием втор-BuLi и изопрена в присутствии ТГФ в изооктане (Li : ТГФ-2) с последующей отгонкой ТГФ.

Концевой атом Li оказывает сильное возмущающее влияние на соседнее с ним мономерное звено, что приводит к существенным изменениям его колебательного спектра по сравнению со спектрами внутренних звеньев (рис. 1). Последние сравнительно хорошо изучены [13, 14]. Кроме того, для установления полос внутренних звеньев нами были получены ИК-спектры гидролизатов ОИЛ. Сопоставление спектров ОИЛ и их гидролизатов позволило выявить полосы, связанные с концевыми звеньями. Следует выделить три группы полос: первая — обусловленная валентными

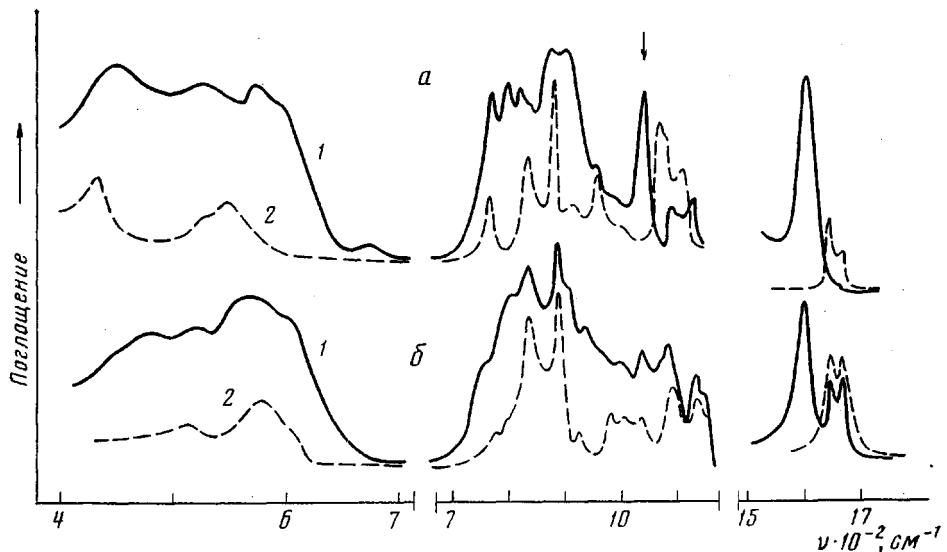
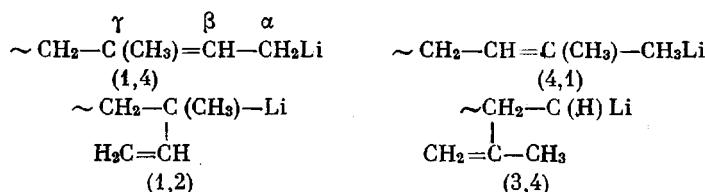


Рис. 1. ИК-спектры ОИЛ (1) и его гидролизатов (2) с $n=1,5$ (а) и $8-10$ (б); растворитель — изооктан, $[ОИЛ]=0,45$ моль/л, -30° ; концентрация гидролизатов — $0,45$ моль/л; стрелкой указана полоса поглощения ТГФ

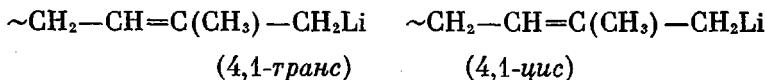
колебаниями $C=C$; вторая — деформационными группами CH_3 и CH при двойной связи и группой CH_2 при атоме Li; третья группа связана с валентными колебаниями $C-Li$.

Влияние электроноакцепторного атома Li проявляется не только в сдвигах частот колебаний в концевых звеньях, но и значительном увеличении интенсивностей полос. В ИК-спектрах ОИЛ полоса $\nu_{C=C}$ сдвинута к 1600 см^{-1} , одиночна, ее интегральная интенсивность более чем в 10 раз превышает интенсивности полос 1646 см^{-1} (3,4-структура) и 1666 см^{-1} (1,4-цис и 1,4-транс) полиизопрена. Последнее, несомненно, указывает на резкое увеличение полярности концевой связи $C=C$ в ОИЛ. Вместе с тем нет оснований говорить о делокализованных структурах типа π -аллильной, т. е. связь $C-Li$ в значительной степени ковалентна. Полоса $\nu_{C=C} 1600\text{ см}^{-1}$ одиночна, как и в случае ОБЛ [8–12], что позволяет исключить одновременно существование в концевых звеньях 1,4- и 3,4-структур. Действительно, соответствующие полосы $\nu_{C=C}$ внутренних звеньев различаются по частоте на 20 см^{-1} (1646 см^{-1} и 1666 см^{-1}). Следовательно, полосы поглощения «живых» концов для разных структур также должны быть заметно сдвинуты друг относительно друга. С помощью дейтерированных аналогов удалось показать, что в случае ОБЛ полоса 1600 см^{-1} связана с 1,4-структурой в соответствии с данными ЯМР [2, 15]. Из этого факта, что замещение $CH=CH \rightarrow -CH-CCH_3$, сопровождается незначительным сдвигом $\nu_{C=C}$ — от 1655 см^{-1} (ПБ) до 1666 см^{-1} (ПИ), можно предположить, что полоса 1600 см^{-1} в ИК-спектрах ОИЛ также связана с 1,4- или 4,1-

структурами



Детальные исследования ЯМР-спектров [1] показывают, что концевые звенья ОИЛ имеют лишь 4,1-структуру с примерно равным содержанием *цикло*- и *транс*-структур



Таким образом, полоса 1600 см^{-1} в ИК-спектрах ОИЛ отвечает конфигурациям как 4,1-*транс*, так и 4,1-*цикло* концевых ассоциированных звеньев, что и следовало ожидать, поскольку частоты колебаний $\nu_{\text{C=C}}$ совпадают и для внутренних звеньев с *транс*- и *цикло*-1,4-присоединением. Как известно, для гуттаперчи и НК характерная полоса поглощения лежит при 1665 см^{-1} .

В области деформационных колебаний связей С—Н ($750\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах ОИЛ (рис. 1) наблюдается ~ 10 полос, связанных с концевыми звеньями, однако их происхождение еще недостаточно выяснено. Внутренние звенья дают только две полосы 840 и 893 см^{-1} , отвечающие внеплоскостным колебаниям групп СН при двойной связи в структурах 1,4-(*цикло* и *транс*) и 3,4 соответственно. Данному типу колебаний в «живых» концах следует приписать, по крайней мере, 5–6 полос при 800 и 900 см^{-1} (рис. 1), хотя реализуются, как уже отмечалось, только две структуры — *цикло*- и *транс*-4,1. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах ОБЛ [8, 10], только в этом случае рассматриваемые полосы сдвинуты в высокочастотную сторону примерно на 100 см^{-1} и группируются около полосы *транс*-1,4 (960 см^{-1}), характерной для внутренних звеньев.

Одной из причин усложнения ИК-спектра ОИЛ, по-видимому, является ассоциация молекул последнего, которая может привести к неравноценным состояниям связей С—Н. Кроме того, в область $800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ могут попасть полосы, слабые в ИК-спектрах полизопрена, но резко усиленные для концевых звеньев ОИЛ из-за поляризующего влияния атома Li.

К валентным колебаниям С—Li следует отнести полосу 455 см^{-1} в ИК-спектрах ОИЛ ($n=1,5$), которая при удлинении цепи до восьми звеньев сдвигается к 475 см^{-1} (рис. 1). Основанием для этого является изотопический сдвиг при замене Li^7 на Li^6 (рис. 2); другие полосы в этой области не испытывают заметного сдвига. Влияние длины цепи ОИЛ на характер поглощения связи С—Li имело место также и в случае ОБЛ [8, 10] и его, вероятно, следует отнести за счет перестройки структуры ассоциатов олигомеров «живых» цепей. Температурные эффекты в спектрах ОИЛ заключаются главным образом в смещении полос $\nu_{\text{C-Li}}$ и $\nu_{\text{C=C}}$ (рис. 2).

Особое внимание следует обратить на поглощение при $575\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, которое маскируется двумя полосами средней интенсивности 575 и 600 см^{-1} , относящимися к внутренним звеньям ОИЛ. Последние, вероятно, связаны

H
— C — C —

с внеплоскостным колебанием, т. е. с выходом из плоскости $=\overset{\gamma}{\text{C}}-\overset{\beta}{\text{C}}-\overset{\alpha}{\text{C}}$ или

C
— C — C —

одного из углеродных атомов. В ИК-спектрах ОБЛ также имеется полоса 600 см^{-1} и еще одна широкая интенсивная полоса 775 см^{-1} [8, 10]. Нами показана связь этих двух полос с деформационными колебаниями групп СН₂ при атоме Li, причем полоса 775 см^{-1} отвечает смешанным колебаниям $\text{C}^{(\alpha)}\text{H}_2$ с участием СН при двойной связи. Замеще-

ние водорода при $C^{(8)}$ на группу CH_3 , вероятно, устраивает возможность такого взаимодействия колебаний, в результате чего полоса 775 см^{-1} не наблюдается в ИК-спектрах ОИЛ. Что касается поглощения $575-600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах ОИЛ, то, как и в случае ОБЛ, предварительно его можно отнести к деформационным колебаниям группы CH_2 .

Взаимодействие ОИЛ с донорами электронов, в частности с ТГФ, приводит к глубоким изменениям в ИК-спектрах, вызванным перестройками всей структуры концевых звеньев (рис. 3). Из анализа ИК-спектров выявляются два взаимосвязанных процесса: комплексообразование ОИЛ с ТГФ

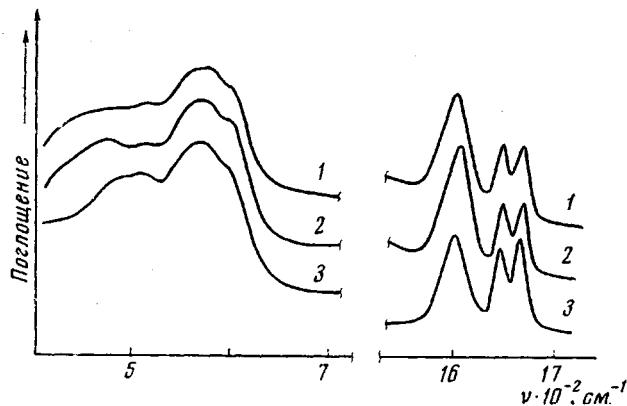


Рис. 2. ИК-спектры ОИЛ (Li^7 , $n=1-2$) и (Li^6 , $n=3$) при 25 (1) и -30° (2, 3)

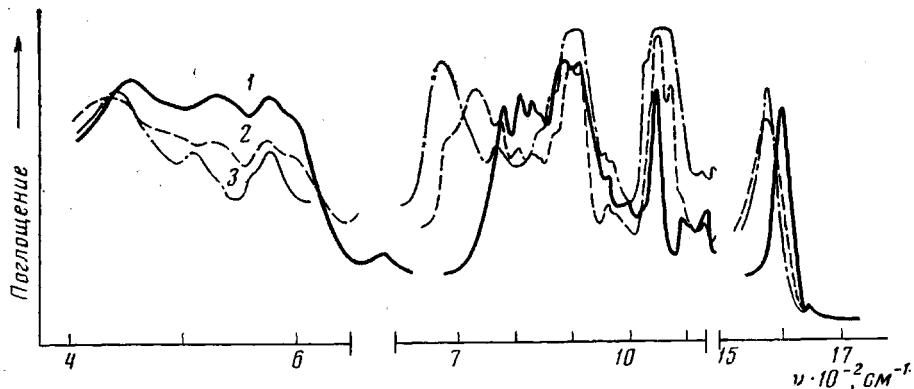


Рис. 3. ИК-спектры ОИЛ (1) и его комплексов с ТГФ при соотношении ОИЛ : ТГФ = 1:1 (2), 1:4 (3) (ОИЛ = 0,45 моль/л, изооктан, -30°)

и изменение состояния или степени ассоциации. Комплексообразование легко обнаруживается по низкочастотному сдвигу $\nu_{\text{COS}}^{\text{as}}$ ТГФ от 1075 до 1053 см^{-1} . Полоса симметричных колебаний $\nu_{\text{COS}}^{\text{s}}$ ТГФ в комплексе находится $\sim 900 \text{ см}^{-1}$. Возмущение колебательного спектра ОИЛ в результате комплексообразования заключается прежде всего в понижении частоты $\nu_{\text{C-C}}$ концевых звеньев от 1600 до 1570 см^{-1} . Интересно отметить, что этот сдвиг ступенчатый, т. е. присоединение первой молекулы ТГФ к тетramerу ОИЛ в одинаковой степени влияет на все концевые звенья, включенные в ассоциат; эффект второй молекулы ТГФ несколько больший, сопровождающийся большим сдвигом $\nu_{\text{C-C}}$ и т. д. Практически, однако, удается наблюдать не отдельные полосы, а одну уширенную полосу $\nu_{\text{C-C}}$, которая при большом избытке ТГФ становится снова узкой с максимумом около 1570 см^{-1} . В отличие от ОБЛ [10], при соотношении ТГФ : ОИЛ ≥ 4 не происходит дальнейшего сдвига $\nu_{\text{C-C}}$ концевых звеньев. Эти факты указывают на то, что электронные системы «живых» концов в ассоциате в значитель-

ной степени обобществлены. В случае ОИЛ в чистом ТГФ (при -30°) наблюдалось небольшое высокочастотное смещение полосы $\text{C}=\text{C}$ до 1575 см^{-1} . Это смещение коррелирует с высокочастотным смещением в УФ-спектрах, наблюдавшимся Байутером [16] при переходе от соотношения ТГФ : ПИЛ = 100, к раствору ПИЛ в ТГФ ($320 \rightarrow 295 \text{ нм}$).

Наиболее любопытным результатом комплексообразования ОИЛ с ТГФ является исчезновение полос деформационных колебаний групп CH и CH_2 в области $600\text{--}900 \text{ см}^{-1}$. Единственная смещенная полоса, которую удается обнаружить, появляется вначале около 730 см^{-1} , а затем при значительном избытке ТГФ сдвигается к 675 см^{-1} (рис. 3). Аналогичная картина наблюдалась при взаимодействии ОБЛ с ТГФ [8, 10], причем в этом случае смещенная полоса имела тоже значение частоты 680 см^{-1} , а ее отнесение к колебаниям CH подтверждалось изотопическим сдвигом при дейтерировании. Происхождение этой полосы не вполне еще ясно, однако несомненно, что она связана с сильно делокализованной системой концевого звена, в которую включена и группа CH_2 , поскольку в ИК-спектрах комплексов исчезают полосы, отнесенные к колебаниям групп CH_2 при 600 и 775 см^{-1} (ОБЛ) и 600 см^{-1} (ОИЛ). В такой делокализованной структуре, по-видимому, в значительной степени утрачивается индивидуальность связей CH , так как в ИК-спектрах исчезает характерное поглощение CH_2 .

колебаний CH . Обычно изображается схема



электронодонор), в которой связь $\text{C}-\text{Li}$ предполагается полностью ионизированной. Вероятно, это крайний случай, который реализуется в более полярных средах. В комплексах с ТГФ ($\text{TGF:Li} \geq 4$), по нашему мнению, еще нельзя говорить об ионных состояниях и правильнее изображать схему как $\sim \text{CH} \rightleftharpoons \text{C}(\text{CH}_3) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{Li} \dots \text{D}$, что соответствует взаимодействию ТГФ с поляризованной связью $\text{Li}-\text{C}$ в ассоциатах с меньшей степенью ассоциации.

Полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{Li}$ при взаимодействии ОИЛ с ТГФ сдвигаются в низкочастотную область и при больших избытках ТГФ, как и в спектрах ОБЛ [6, 7], доминирует полоса 450 см^{-1} . Спектральные изменения в области $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ при добавках ТГФ вызваны не только образованием комплексов, но и перестройкой ассоциатов. Эти два процесса довольно трудно разделить по данным ИК-спектров. Одним из указаний на то, что разрушение ассоциатов ОИЛ отражается в ИК-спектрах, является различный характер уменьшения интенсивности полос ОИЛ при добавлении ТГФ.

Таким образом, предварительный анализ весьма сложных ИК-спектров ОИЛ позволил сделать некоторые отнесения полос и показать, что концевые звенья представлены лишь одной структурой 4,1 (или 1,4-, что не различимо по ИК-спектрам) в соответствии с данными ЯМР [1, 5]. Равновесие $1,4 \rightleftharpoons 3,4$, предложенное в работе [1] для объяснения появления внутренних звеньев с 3,4-структурой, не обнаруживается в ИК-спектрах, хотя характеристическое время наблюдения в ИК-спектрах в отличие от ЯМР-спектров значительно меньше времени существования таких состояний. Таким образом, из совокупности данных ЯМР- и ИК-спектров следует, что концентрация концевых звеньев с 3,4- или 1,2-структурами весьма мала. Резкое изменение состояния концевых звеньев ОИЛ в присутствии ТГФ проявляется не только в увеличении скорости полимеризации изопрена, но и в структуре полимера [5]. Можно предположить, что обогащение полизопрена, полученного с добавками ТГФ, 3,4-структурой обусловлено увеличением активности γ -углеродного атома вследствие делокализации электронов двойной связи.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, Macromolecules, 6, 181, 186, 1973.*
2. *F. Chue, S. Bywater, Bull. Soc. chim. France, 1, 271, 1970.*
3. *W. H. Glaze, T. E. Hanicak, L. Chaudhuri, M. L. Moore, J. Organomet. Chem., 44, 39, 1972.*
4. *Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 146, 368, 1962.*
5. *D. J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 3, 509, 1970.*
6. *L. J. Fettters, M. Morton, Macromolecules, 7, 552, 1974.*
7. *F. Chue, D. J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 3, 509, 1970.*
8. *В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Е. Ю. Шадрина, Н. В. Смирнова, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., A16, 1867, 1974.*
9. *Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмахер, V Международный конгресс по металлоорганической химии, т. I, 1971, стр. 90.*
10. *В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., A15, 900, 1973.*
11. *Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмахер, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Хельсинки, 1972, стр. 937.*
12. *Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., A15, 1273, 1973.*
13. *F. F. Bently, R. Rappanort, Analyt. Chem., 26, 1980, 1954.*
14. *W. S. Richardson, A. F. Sacher, J. Polymer Sci., 10, 353, 1953.*
15. *D. J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 5, 383, 1972.*
16. *J. F. L. Roovers, S. Bywater, Polymer, 14, 594, 1973.*