

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1976

УДК 541.64 : 543.422.4

ИК-СПЕКТРЫ ОЛИГОБУТАДИЕНИЛЛИТИЯ И ЕГО ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

B. Н. Згонник, Е. Ю. Меленевская, К. К. Калнины

С целью интерпретации ИК-спектров концевых звеньев олигобутадиениллития (ОБЛ) синтезированы и исследованы ОБЛ с различным количеством атомов дейтерия: 6(D_6), ОБЛ-1,1,4,4- D_4 и ОБЛ-2,3- D_2 , а также их комплексы с ТГФ в изооктане в соотношении ОБЛ : ТГФ = 4 : 0,1 при 25–100°. Сделано предварительное отнесение полос концевых звеньев к валентным колебаниям C—Li и деформационным колебаниям C α H₂ и =CН. Найдены три типа комплексов ОБЛ с ТГФ. Комплекс I отвечает комплексу состава (ОБЛ)₄·4 ТГФ; комплексы II, III возникают при избытке ТГФ (1 : 10), но существуют при различных температурах. Высокотемпературный комплекс II соответствует, по-видимому, менее ассоциированным формам ОБЛ, чем комплекс I, и характеризуется значительной ионностью связи C—Li. При –60–100° (комплекс III) происходит перестройка в группе C α H₂, сопровождающаяся повышением частоты C—Li.

По данным ЯМР [1–3], концевые звенья олигобутадиениллития (ОБЛ) имеют 1,4-структуру с содержанием *цикло*- и *транс*-звеньев в соотношении 1 : 3, причем *транс*-форма является доминирующей в бензоле, тогда как доля *цикло*- увеличивается в электронодонорных растворителях в результате свободного вращения вокруг делокализованной связи C=C. ОБЛ подобно низкомолекулярным литийорганическим соединениям ассоциирован в углеводородных средах; степень его ассоциации равна четырем [4], однако Мортон [5] на основе своих измерений установил димерную ассоциацию полибутадиениллития, тогда как согласно данным Байуотера он тетрамерен в углеводородах [6].

В ИК-спектрах ОБЛ [7] наблюдается ряд полос, обусловленных поглощением концевых звеньев. Комплексообразование ОБЛ с электронодонорами вызывает значительные изменения ИК-спектров, в частности, полоса валентных колебаний C=C ступенчато смещается к низким частотам [8].

Настоящая работа посвящена интерпретации ИК-спектров ОБЛ. Для этой цели использованы дейтерированные аналоги ОБЛ, кроме того, рассмотрены комплексы ОБЛ с ТГФ в широкой области температур.

Мономер – бутадиен-Н₆ (99,5% основного вещества) и все реагенты были очищены и подготовлены для эксперимента по методике, описанной ранее [9]. Бутадиен- D_6 с 95%-ным содержанием основного компонента получен от фирмы «Изотоп». Перед полимеризацией мономер дважды обрабатывали концентрированным бутиллитием для удаления примесей диоксана, влаги и других продуктов. Бутадиен-1,1,4,4- D_4 синтезирован из сульфона бутадиена-Н₆ трехкратно повторяющимся нагреванием сульфона с D₂O (содержание основного продукта 99%) в присутствии K₂CO₃ при 60° в условиях, исключающих попадание атмосферной влаги. Дальнейшую очистку производили перекристаллизацией в тех же условиях. После разложения сульфона в токе аргона при 160° бутадиен, собранный в ловушку при –78°, также дважды сушили концентрированным раствором бутиллития. Бутадиен-2,3- D_2 синтезирован из сульфона бутадиена- D_6 и H₂O и подготовлен для полимеризации аналогично бутадиену- D_4 . Контроль полноты превращения в реакциях обмена контролировали по ИК-спектрам соответствующих сульфонов. Приготовление втор-BuLi и олигомеров

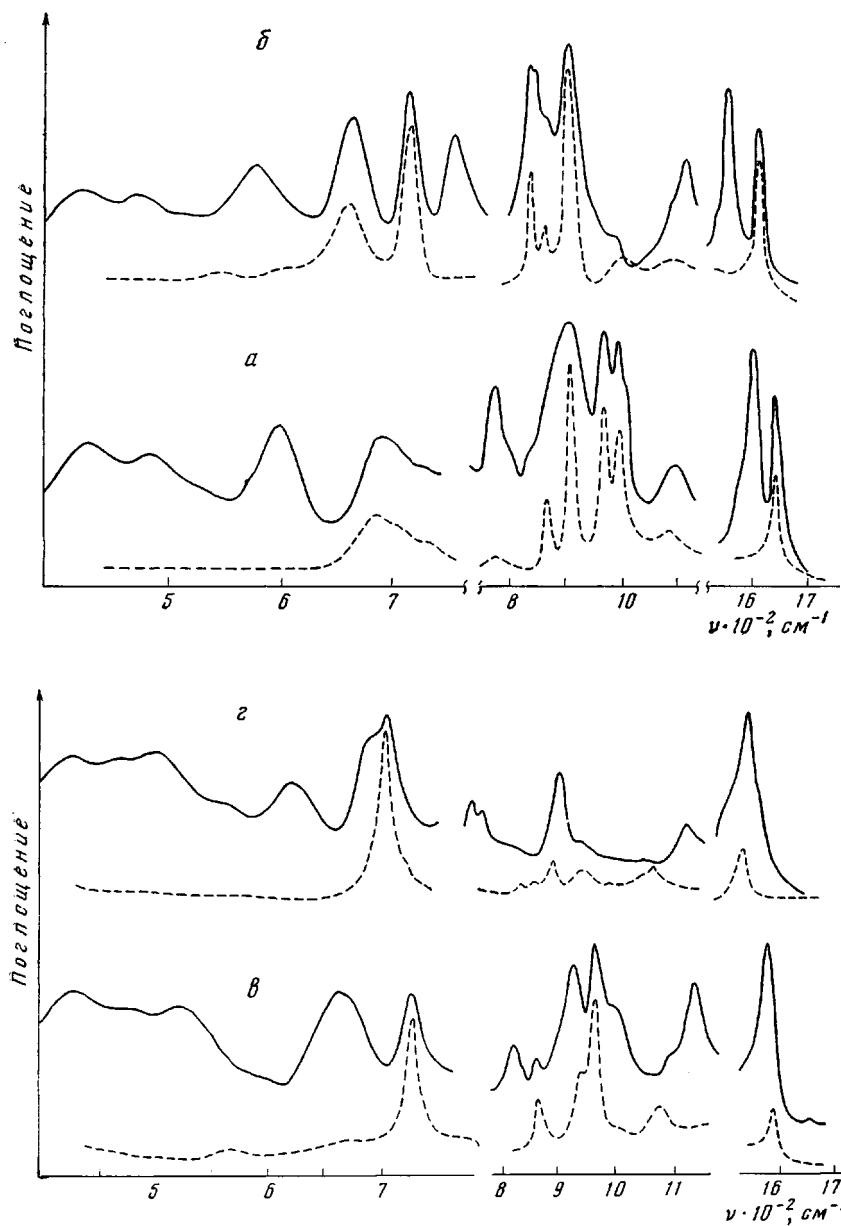


Рис. 1. ИК-спектры растворов ОБЛ-Н₆ (а) и ОБЛ-Д₂ (б), ОБЛ-Д₄ (в) и ОБЛ-Д₈ (г) в изооктане при -30° ($c=0,5$ моль/л); пунктир — ИК-спектры гидролизатов

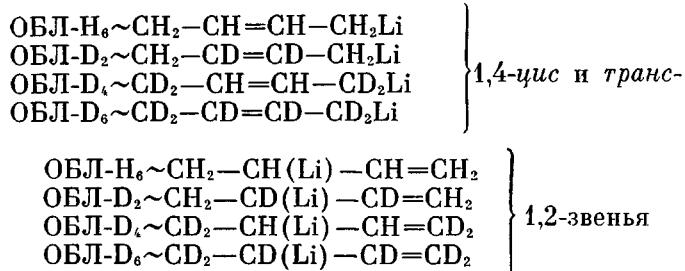
со средней степенью полимеризации 4–6 описано ранее [9]. ТГФ в большинстве экспериментов использовали в виде растворов в изооктане известной концентрации, которую уточняли по поглощению в области 1075 cm^{-1} .

ИК-спектры растворов ОБЛ получены на спектрофотометре UR-20. Использовали низкотемпературную жидкостную кювету толщиной 150 $\mu\text{м}$ с окнами из КBr, термостатируемую в интервале 30–120°.

ИК-спектры концевых звеньев ОБЛ достаточно сложны (рис. 1) и интерпретировать их на основе тех полуэмпирических зависимостей, которые справедливы для полибутадиена, не представляется возможным. Избирательное дейтерирование, которое применено в работе, позволило

проводить приближенное отнесение полос. Более строгая трактовка ИК-спектров требует решения колебательной задачи, последнее затруднено, однако, из-за отсутствия сведений о геометрии и силовом поле концевого звена ОБЛ.

Наряду с ОБЛ-Н₆ нами исследованы три дейтероаналога, для которых возможны структуры



Полоса валентных колебаний С=С концевых звеньев $\nu_{C=C}$ чувствительна к характеру дейтерирования и одиночна, если не считать слабого низкочастотного плеча (табл. 1, рис. 1. а, б). Последнее обстоятельство

Таблица 1
Частоты валентных колебаний С=С ОБЛ

ОБЛ	$\nu_{C=C}^*$, см^{-1}	$\nu_{C=C}$, см^{-1}		ОБЛ	$\nu_{C=C}^*$, см^{-1}	$\nu_{C=C}$, см^{-1}	
		внутрен- них-1,2	расчет- ных-1,2			внутрен- них-1,2	расчет- ных-1,2
H ₆	1602	1642	1647	D ₄	1594	1594	1600
D ₂	1568	1620	1630	D ₆	1564	1565	1580

указывает на то, что концевые звенья имеют преимущественно одну структуру. Действительно, частоты колебаний связей С=С внутренних звеньев заметно различаются: *транс* – 1672, *цис* – 1656 и 1,2 – 1642 см^{-1} , причем в этом ряду резко увеличиваются интенсивности полос. Нет оснований сомневаться, что частоты колебаний концевых связей С=С также должны различаться. Низкочастотное плечо можно отнести к комплексу ОБЛ с непрореагировавшим инициатором [10], однако, если эту полосу все же относить к определенной структуре, то ее содержание не превышает 10%.

Характер сдвига $\nu_{C=C}$ при дейтерировании (табл. 1) подтверждает 1,4-струкутуру для концевых звеньев, поскольку наибольший сдвиг $\nu_{C=C}$ наблюдается при переходе ОБЛ-Н₆→ОБЛ-D₂ и заметно меньший при ОБЛ-Н₆→ОБЛ-D₄ и ОБЛ-D₂→ОБЛ-D₆. В случае концевой 1,2-структуры картина была бы обратной. Не имея возможности идентифицировать структуры *цис*- и *транс*- на основании данных по ИК-спектрам, мы будем полагать, ссылаясь на работы [1, 3], что доминирующей структурой концевых звеньев является 1,4-транс.

В табл. 1 приведены также частоты колебаний С=С внутренних звеньев, имеющих 1,2-структуру. Выполненный нами расчет колебательного спектра бутена-1 приводит к частотам $\nu_{C=C}$, удовлетворительно согласующимся с экспериментом (табл. 1).

Обратимся к области спектра 400–1200 см^{-1} , содержащей полосы валентных колебаний С-Li и деформационных колебаний С-H. Из сравнения спектров *a* и *b* на рис. 1 следует, что полосы 430, 485, 600 и 775 см^{-1} , незначительно смещающиеся в низкочастотную сторону при переходе от ОБЛ-Н₆ к ОБЛ-D₂, связаны преимущественно с колебаниями С-Li и

C^a-H_2 , причем первые две из них, как показано в [7], обусловлены валентными колебаниями $C-Li$. Интересно отметить, что в ИК-спектре n -бутиллития полоса ν_{C-Li} наблюдается при более высокой частоте (550 см^{-1}) [11].

Деформационные колебания C^aH_2 дают существенный вклад в интенсивные полосы 600 и 775 см^{-1} (рис. 1, a), сдвигающиеся в ОБЛ- D_4 к 530 и 670 см^{-1} . Наряду с этим можно проследить участие $\delta(C^aH_2)$ в ряде других колебаний (табл. 2), например 940 и 1050 см^{-1} (ОБЛ- D_4). Указанные полосы отсутствуют в ИК-спектрах ОБЛ- H_6 и слабо сдвигаются при переходе ОБЛ- $D_4 \rightarrow$ ОБЛ- D_6 .

Таблица 2

Частоты колебаний концевых звеньев ОБЛ

$-H_6$	$-D_2$	$-D_4$	$-D_6$	Тип колебаний
430 ср.	425 ср.	427 ср.	425 ср.	
482 ср.	475 ср.	475 ср.	475 ср.	Валентные CLi
530 пл.	515 пл.			
600 с.	582 с.	525 с.	513 с.	Деформационные C^aH_2
775 с.	758 с. ас.	670 с. ас.	633 с. ас.	Деформационные C^aH_2 Неплоские $=CH$
895 с.	770 пл.	817 ср.	695 с.	Неплоские $=CH$
1010 пл.	850 ср.		766 сл. 785 сл.	Деформационные C^aH_2
		940 с.	927 с.	
	1116 ср.	1010 пл.		
		11115 ср.	11115 ср.	

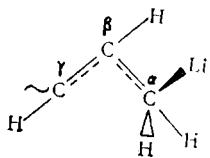
Причение. с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пл. — плечо, ас. — асимметричная.

Как можно видеть из табл. 2, фактор сдвига для большинства полос концевых звеньев при дейтерировании ОБЛ- H_6 — ОБЛ- D_2 и ОБЛ- $H_6 \rightarrow$ ОБЛ- D_4 , как правило, не превышает $1,1$ — $1,2$. Это обстоятельство свидетельствует о сильном смещении колебаний C^aH_2 и $=CH$. Следствием такого взаимодействия колебаний является уменьшение характеристикиности неплоских колебаний ρ_{-CH} в концевых звеньях. Так, транс- $1,4$ -структура ПБ имеет характерную полосу поглощения $\sim 965 \text{ см}^{-1}$, смещающуюся к 718 см^{-1} при дейтерировании протонов, присоединенных к двойной связи [12].

В ОБЛ- H_6 аналогом рассматриваемой полосы концевого звена, по-видимому, является полоса 890 см^{-1} . Однако ее положение в ИК-спектрах дейтерированных аналогов заметно отличается от того, которое может быть предсказано. Исключение составляет ОБЛ- D_6 , для которого найдена полоса 695 см^{-1} , имеющая связь с колебаниями $=CD$. Что касается ОБЛ- D_4 и ОБЛ- D_2 , то в первом случае к ρ_{-CH} следует отнести единственную в области 700 — 900 см^{-1} полосу «живых концов» 825 см^{-1} , а во втором полоса ρ_{-CD} , вероятно, перекрывается с полосой δ_{CH_2} у 755 см^{-1} .

Таким образом, в ИК-спектрах ОБЛ в интервале частот 500 — 1200 см^{-1} наблюдается ряд интенсивных полос, обусловленных колебаниями $C_2^aH_2$ и $=CH$ концевых звеньев. В табл. 2 дана приблизительная интерпретация спектров. Обращает на себя внимание необычно низкое значение частот деформационных колебаний $C_2^aH_2$ — 600 см^{-1} в отличие, например, от n -BuLi, для которого найдены полосы δ_{CH_2} , 935 и 965 см^{-1} [11]. Эти факты заставляют предполагать, что в ОБЛ концевая группа $-CH_2-Li$ имеет существенно другие характеристики, чем, например, в n -BuLi и прежде всего другую геометрию. Можно ожидать, что вследствие делокализации

связи C=C образуется структура



в которой гибридизация C^α изменена от sp^3 в сторону sp^2 . Подобные перестройки геометрии приводят к существенным изменениям колебательного спектра.

Полосы валентных колебаний CH(CD) также должны испытывать возмущающее влияние концевого атома Li. Действительно, в ИК-спектре ОБЛ-D₂ удалось найти полосу 2200 cm^{-1} , исчезающую при гидролизе (рис. 2) и, следовательно, обусловленную валентными колебаниями =C—D концевых звеньев. Сдвиг относительно соответствующей полосы полимера невелик и составляет 20 cm^{-1} . Из сравнения ИК-спектров ОБЛ-D₄ и его гидролизата (рис. 1, в, г) можно установить, что полоса валентных колебаний C^αD₂ также сдвинута в низкочастотную область на ~15 cm^{-1} . Не-

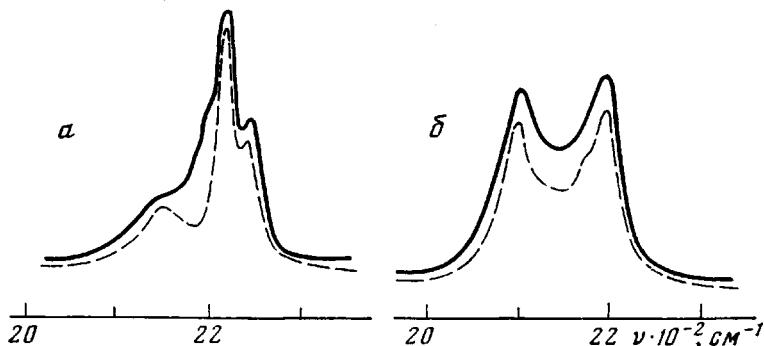


Рис. 2. Полосы валентных колебаний C—D: ОБЛ-D₂ (а) и ОБЛ-D₄ (б) в изооктане при -30°; пунктир — ИК-спектры гидролизатов

большие величины сдвигов $\nu_{\text{C-D}}$ свидетельствуют о том, что состояние связей C—D(C—H) в концевых звеньях и в полимере является достаточно близким.

Рассмотрим влияние добавок электронодонорных соединений на ИК-спектры ОБЛ. Как уже отмечалось [7, 9], наиболее любопытным результатом комплексообразования ОБЛ с эфирами и аминами является исчезновение в ИК-спектрах полос концевых звеньев, за исключением $\nu_{\text{C=C}}$. Последняя ступенчато смещается в сторону низких частот [7, 8]. Более тщательные исследования на дейтерированных аналогах ОБЛ показали, что в ИК-спектрах комплексов ОБЛ с ТГФ наблюдаются по крайней мере три группы полос, отвечающие трем различным состояниям ОБЛ.

Первая стадия превращения связана с образованием комплекса состава 1:1 между ОБЛ и ТГФ, стехиометрия комплекса определена по соотношению интенсивностей полос ТГФ 1075 cm^{-1} в свободном состоянии и 1050 cm^{-1} в комплексе. В низкочастотной области ИК-спектра по мере добавления ТГФ, вплоть до соотношения 1:1, наблюдаются изменения, затрагивающие все полосы концевых звеньев, которые протекают симбатно с образованием комплекса, фиксируемого по полосе ТГФ 1050 cm^{-1} . На этой стадии основным процессом, по-видимому, является сольватация тетramerного ОБЛ (рис. 2) молекулами ТГФ. В ИК-спектрах комплексов ОБЛ отмечается понижение частот $\nu_{\text{C=C}}$ на 30 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-D}}$ на 20 cm^{-1} (ОБЛ-D₂), а также заметное низкочастотное смещение $\delta_{\text{C-H}}$ с 600 до

500 см^{-1} (ОБЛ- H_6). Полосы 775 см^{-1} (H_6) или 760 см^{-1} (D_2) при добавлении ТГФ исчезают и положение их в спектрах комплексов не удается установить, однако слабое поглощение в области $700\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ сохраняется (рис. 2). Заметим, что охлаждение комплексов состава 1:1 до -95° существенно не сказывается на ИК-спектрах.

В условиях избытка ТГФ (до 1:10) ОБЛ претерпевает дальнейшие превращения, которые находят отражение прежде всего в появлении по-

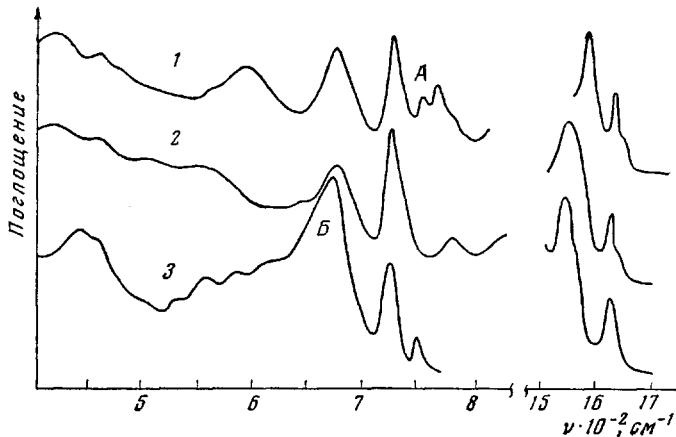


Рис. 3. ИК-спектры растворов ОБЛ- D_2 (1) и его комплексов с ТГФ в соотношении 1:1 (2) и 1:10 (3) при -95° в изооктане; A — полосы поглощения, соответствующие изооктану; B — ТГФ

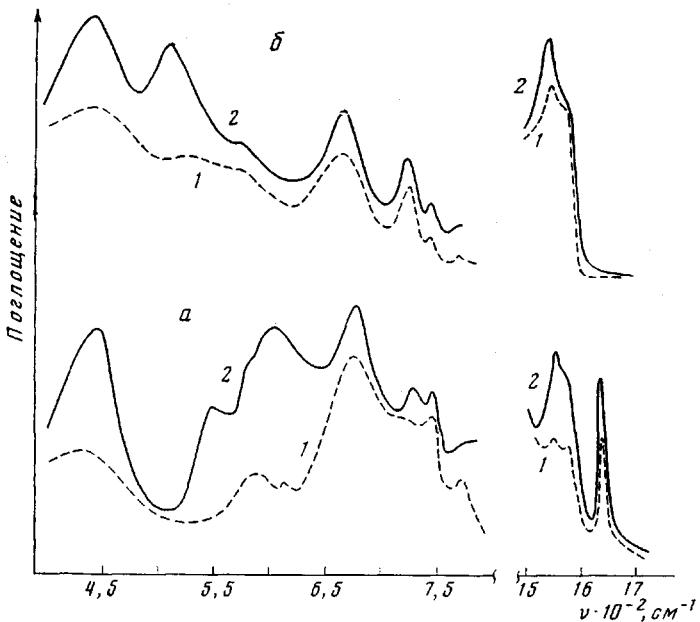


Рис. 4. ИК-спектры растворов комплексов ОБЛ- H_6 (а) и ОБЛ- D_4 (б) с ТГФ в соотношении 1:10 ($c=0,55 \text{ моль/л}$) при -5° (1) и -95° (2); растворитель — изооктан

Полосы $\nu_{\text{C}-\text{C}}^* = 1555 \text{ см}^{-1}$. Весьма интересен тот факт, что полоса $\delta_{\text{C}\alpha\text{H}_2}$ занимает прежнее положение 587 см^{-1} (H_6), однако поглощение у 450 см^{-1} резко ослаблено и полоса $\nu_{\text{C}-\text{Li}}$, вероятно, смешена ниже 400 см^{-1} . Это состояние ОБЛ можно охарактеризовать как сильно ионизованное, возникшее, оче-

видно, в результате диссоциации тетрамеров ОБЛ и дальнейшей сольватации образовавшихся форм ОБЛ.

При охлаждении растворов ОБЛ, содержащих избыток ТГФ, появляется новая структура, ее содержание при комнатной температуре ничтожно мало и достигает максимума в интервале температур -80 — -100° (рис. 3). Данная структура имеет полосу поглощения $\nu_{C-Li} 447 \text{ см}^{-1}$, одинаковую для всех исследованных олигомеров. К колебаниям δ_{C-H_2} относятся две интенсивные полосы 550 и 607 см^{-1} (ОБЛ- H_6), положение которых не меняется при дейтерировании ОБЛ- $H_6 \rightarrow$ ОБЛ- D_2 . Переход ОБЛ- $H_6 \rightarrow$ ОБЛ- D_4 сопровождается сдвигом полосы 607 к 517 см^{-1} (рис. 4). Что касается полосы ν_{C-C} , то, как видно из рис. 3, перераспределение интенсивностей полос 1580 и 1555 см^{-1} в пользу последней по мере понижения температуры свидетельствует об увеличении содержания максимально сольвированных форм ОБЛ.

Следует, однако, отметить, что полоса 1555 см^{-1} характеризует как вторую, так и третью структуры ОБЛ. Поэтому переход, вызванный охлаждением растворов ОБЛ с избытком ТГФ, мы склонны связывать с перестройкой непосредственно в группировке C^6H_2Li . Какого рода эта перестройка, сейчас еще трудно сказать. Можно лишь с уверенностью говорить о том, что *цикло-транс-изомеризация* не имеет отношения к рассматриваемому явлению, в противном случае нельзя было бы ожидать столь резкого изменения состояния связи $C-Li$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Glaze, T. E. Hanicak, M. L. Moore, J. Chaudhuri, J. Organomet. Chem., 44, 39, 1972.
2. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, Macromolecules, 6, 181, 1973.
3. D. J. Worsfold, S. Vywater, Macromolecules, 5, 389, 1972.
4. Х. Б. Цветанов, В. Н. Згонник, Б. Л. Ерусалимский, Н. И. Николаев, И. М. Панаютов, Высокомолек. соед., A15, 2116, 1973.
5. L. J. Fetters, M. Morton, Macromolecules, 7, 522, 1974.
6. D. J. Worsfold, S. Vywater, Macromolecules, 5, 393, 1972.
7. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Е. Ю. Шадрина, Н. В. Смирнова, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., A15, 1867, 1974.
8. Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмахер, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Хельсинки, 1972, стр. 937.
9. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., A15, 900, 1973.
10. В. Н. Згонник, Е. Ю. Шадрина, К. К. Калниньш, Б. Л. Ерусалимский, Makromolek. Chem., 174, 81, 1973.
11. К. К. Калниньш, В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, И. Л. Артамонова, Высокомолек. соед., A13, 2121, 1971.
12. M. A. Golub, T. T. Shipman, Spectrochim. acta, 16, 1165, 1960.