

УДК 541.64:547 (315+253.4)

**РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕРИСТИКА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СИСТЕМЕ
ИЗОПРЕН — ОЛИГОИЗОПРЕНИЛЛИТИЙ — ДИМЕТОКСИЭТАН —
ГЕКСАН**

***A. A. Давидян, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник,
В. И. Петрова***

На основании исследования кинетики полимеризации изопрена на системе олигоизопрениллитий (ОИЛ) — диметоксистан (ДМЭ) — углеводородная среда, изучения микроструктуры полученных полимеров, физико-химических характеристик (УФ- и ИК-спектры) ОИЛ и его комплексов с ДМЭ, вискозиметрических измерений растворов «живого» полиизопрениллития в присутствии ДМЭ, а также дезактивированного полимера, высказаны соображения о природе и реакционноспособности активных центров и механизме стереорегулирования.

В литературе имеются весьма ограниченные сведения о влиянии катализитических количеств электронодонорных агентов на кинетику полимеризации изопрена (в отличие от бутадиена) в углеводородной среде и микроструктуру полимеров, получаемых при использовании в качестве инициаторов полимеризации литийорганических соединений. Имеющиеся сведения относятся в основном к системам изопрен — ТГФ [1, 2], изопрен — диэтиловый эфир [3], изопрен — гексаметилфосфортриамид [4], в которых электронодоноры использовались в качестве реакционной среды.

Мы изучили влияние диметоксистана (ДМЭ) на кинетику полимеризации изопрена под действием олигоизопрениллития (ОИЛ) при разных соотношениях ДМЭ/ОИЛ; были также изучены зависимости скорости роста, структуры образующихся полимеров, ИК- и УФ-спектров от мольного соотношения ДМЭ/ОИЛ.

ДМЭ, используемый для приготовления комплексов с ОИЛ, очищали длительным кипячением над металлическим патрием, после чего трижды сушили над жидким сплавом калия — натрия и над концентрированным BuLi. Комpleксы ОИЛ с ДМЭ готовили и вводили в реакционную смесь по методике, описанной в работе [5]; полимеризацию изопрена проводили в среде гексана по методике [5]. Концентрация мономера 1,5—2,5 моль/л, а концентрация ОИЛ в используемом для полимеризации комплексе 0,002—0,005 моль/л. ОИЛ получали в цельнолаянной вакуумной системе из втор.-BuLi и изопрена в растворе бензола, который затем заменяли изооктаном. Компоненты смешивали при -78° в соотношении изопрен/втор.-BuLi = 4; 8 и оставляли в сосуде Дьюара при повышении температуры до комнатной. Втор.-BuLi готовили по методике, описанной в работе [6]. ИК-спектры получены в кюветах KBr ($d=140 \text{ мкм}$) на спектрофотометре UR-20 в области $400\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ в интервале температур $-30\text{--}40^{\circ}$. Спектры ОИЛ и его комплексов с ДМЭ снимали в растворе изооктана при концентрации 0,3—0,4 моль/л, а ИК-спектры полиизопрена в растворе CS_2 при концентрации 0,3 моль/л. ПМР-спектры полиизопрена в растворе бензола (7%) получены на приборе «Bruker-90» (ФРГ), внутренний стандарт — тетраметилсилан. УФ-спектры получены на приборе «Specord» (ГДР), в растворе изооктана при концентрации 0,001—0,004 моль/л.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по содержанию в полимере 3,4-звеньев и значениям суммарной константы скорости роста K_2

в зависимости от соотношения ДМЭ/ОИЛ. В отличие от системы изопрен — *n*-BuLi — ТМЭД [7], для которой максимальное содержание в полимере 3,4-звеньев составляло ~70%, в присутствии ДМЭ содержание в полимере 3,4-звеньев достигает >95% при соотношении ДМЭ : ОИЛ = 4. При дальнейшем увеличении в системе концентрации ДМЭ микроструктура полимера меняется незначительно. Этот факт указывает на то, что уже при концентрации ДМЭ, равной ~0,02 моль/л, растущие цепи находятся в основном в закомплексованном с ДМЭ состоянии. Влияние же ДМЭ на кинетику реакции роста имеет более сложный характер. Как видно из рис. 1, а, наблюдалось значение K_2 в зависимости от соотношения ДМЭ/ОИЛ описывается кривой с максимумом. Такой характер изменения K_2 от соотношения

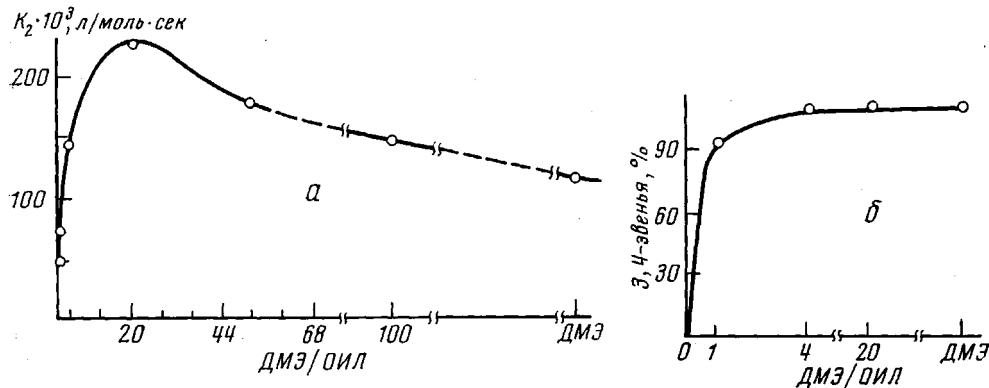


Рис. 1. Зависимость суммарной константы скорости роста K_2 (а) и микроструктуры полизопрена (б) от соотношения ДМЭ/ОИЛ при 20°; [ДМЭ] = 1,8–2,1; [ОИЛ] = 10^{-3} моль/л

ния ДМЭ/ОИЛ обусловлен тем, что ДМЭ, являясь сильным бидентатным сольватирующим агентом, вызывает диссоциацию тетрамерного полизопрениллития (ПИЛ) и при определенной его концентрации в системе превращает все растущие цепи в мономерные частицы. В зависимости от соотношения ДМЭ : ОИЛ в системе могут присутствовать различного типа частицы: неактивные ассоциаты (RLi_n), активные мономеры RLi , активные закомплексованные мономерные частицы типа моноэфиратов ($RLi \cdot DM\dot{E}$) и более сложные закомплексованные мономерные частицы типа диэфиратов ($RLi \cdot 2DM\dot{E}$). Все эти формы находятся в динамическом равновесии и рост цепи осуществляется на каждой из этих форм с присущей ей скоростью. Подтверждением этого служат порядки реакции по растущим цепям, установленные для различных соотношений ДМЭ : ОИЛ, данные вискозиметрических исследований «живых» и дезактивированных полимеров, а также значения энергии активации реакции роста, установленные для разных соотношений ДМЭ : ОИЛ.

Порядки реакции по растущим цепям при соотношении ДМЭ : ОИЛ = 1 и 4 оказались близкими к единице (0,90 и 0,94 соответственно). Однако, как это следует из вискозиметрических измерений (табл. 1), часть «живых» ПИЛ-цепей при соотношении ДМЭ/ОИЛ = 1 еще находится в ассоциированном состоянии, и только при соотношении ДМЭ : ОИЛ = 4 и выше «живые» цепи практически полностью диссоциированы до мономерных частиц. Для установления природы активных «живых» цепей, участвующих в актах роста, были привлечены также спектральные методы. Получены ИК-спектры ОИЛ ($n=8$) и УФ-спектры ПИЛ в отсутствие и в присутствии ДМЭ. ИК-спектры получены в области 1500 – 1700 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям связей C=C концевого звена ОИЛ, и в области 1000 – 1200 см^{-1} , характерной валентным колебаниям связей C—O—C ДМЭ. ИК-спектр ДМЭ характеризуется интенсивными полосами поглощения при 1115 и 1128 см^{-1} .

Взаимодействие ДМЭ с ОИЛ приводит к исчезновению полосы поглощения при $\nu_{\max} = 1115 \text{ см}^{-1}$, уменьшению интенсивности полосы 1128 см^{-1} и появлению новой полосы поглощения при $\nu_{\max} = 1093 \text{ см}^{-1}$, отнесенной наим к колебаниям связей С—О—С ДМЭ, закомплексованного с ОИЛ. При соотношении ДМЭ : ОИЛ = 1 в состав комплекса входит практически весь ДМЭ (табл. 2). Комплекс весьма устойчив и отвечает стехиометрическому

Таблица 1

Времена истечения равных объемов растворов активного полизопренилптиита (t_a) и дезактивированного полимера (t_{da}) при 20°

ДМЭ/ОИЛ = 1 *			ДМЭ/ОИЛ = 4 **		
t_a	t_{da}	t_a/t_{da}	t_a	t_{da}	t_a/t_{da}
сек.	сек.		сек.	сек.	
2297	1030	2,23	2600	2570	1,01
2300	1047	2,24	2645	2555	1,03
2295	1035	2,25	2625	2585	1,01
2300	1042	2,20	2635	2575	1,02
Среднее	2298	1038	2626	2571	1,02

* [ДМЭ] = 1,4; [ОИЛ] = $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; ** [ДМЭ] = 1,4; [ОИЛ] = $9,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Таблица 2

Результаты спектроскопического исследования системы ОИЛ – ДМЭ

Опыт, №	T, °C	[ОИЛ] ₀ , моль/л	[ДМЭ] ₀ , моль/л	$\lg \frac{I_0}{I}$	ϵ	[ДМЭ] _{СВ}	$\lg \frac{I_0}{1570}$	$\lg \frac{I_0}{1590}$	[ДМЭ] _{СВ} , моль/л	K, л/моль
1	-30	0,126	0,126	0,1903	270	0,08	–	–	–	180
2	0			0,1523	190	0,0096	–	–	–	
3	20			0,1461	178	0,011	–	–	–	95
4	-30	0,09	0,27	0,7348	495	0,105	0,0682	0,1303	0,105	20
5	0			0,4624	410	0,145	0,792	0,0645	0,145	5,6
6	20			0,3674	365	0,159	0,827	0,0453	0,159	3,5

* Опыты 1–3 — концентрацию свободного ДМЭ определяли по полосе 1128 см^{-1} , исходя из уравнения ОИЛ + ДМЭ ⇌ ОИЛ · ДМЭ (1), $[\text{ДМЭ}]_{\text{СВ}} = [\text{ДМЭ}]_0 - [\text{ДМЭ}]_{\text{закомпл}}$; опыты 4, 5 — исходя из уравнения (1) по полосе 1093 см^{-1} .

** Концентрацию свободного ДМЭ определяли по уравнению ОИЛ · ДМЭ + ДМЭ ⇌ ОИЛ · 2ДМЭ, исходя из интенсивностей полос 1570 и 1590 см^{-1} и полагая их экстинкции равными.

составу 1 : 1. При увеличении концентрации ДМЭ (соотношение ДМЭ / ОИЛ = 3–4) и понижении температуры от 20 до -30° интенсивность полосы поглощения 1093 см^{-1} возрастает в 2 раза, что указывает на образование комплексов более сложного состава. Приведенные в табл. 2 данные по расчету концентрации ДМЭ, не вступившего в комплекс, указывают, что при -30° с ОИЛ комплексируются две молекулы ДМЭ. При повышении температуры наблюдается диссоциация комплекса, и при 20° он снова имеет стехиометрический состав 1 : 1.

Взаимодействие ДМЭ с ОИЛ приводит к изменению и частоты валентных колебаний связей С=С концевого звена ОИЛ. При соотношении ДМЭ / ОИЛ = 1/3 (избыток ОИЛ) наблюдаются три ярко выраженных максимума при $\nu_{\max} = 1600, 1570$ и 1550 см^{-1} (рис. 2). Полосу в области 1600 см^{-1}

мы относим к колебаниям связей $C=C$ незакомплексованного ОИЛ, а полосы 1570 и 1550 cm^{-1} — к валентным колебаниям связей $C=C$ ассоциированных в разной степени форм ОИЛ, закомплексованных с ДМЭ. При соотношении $\text{ДМЭ}/\text{ОИЛ}=1$ полоса в области 1600 cm^{-1} исчезает, а полоса 1570 cm^{-1} становится более интенсивной с небольшим плечом при $\nu_{\text{макс}}=1550\text{ cm}^{-1}$. Дальнейшее повышение концентрации ДМЭ (соотношение $\text{ДМЭ}/\text{ОИЛ}=4$ и выше) и понижение температуры приводят к смещению полосы 1570 cm^{-1} в высокочастотную область (рис. 3). При -30° в ИК-спектре наблюдается только интенсивная полоса 1590 cm^{-1} . Повышение температуры от -30 до 20° приводит к постепенной «перекачке» полосы 1590 cm^{-1} в низкочастотную область и при 20° она смещается до 1570 cm^{-1} .

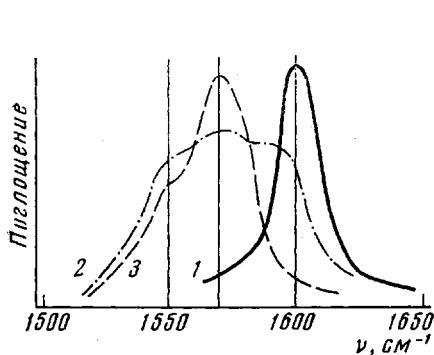


Рис. 2

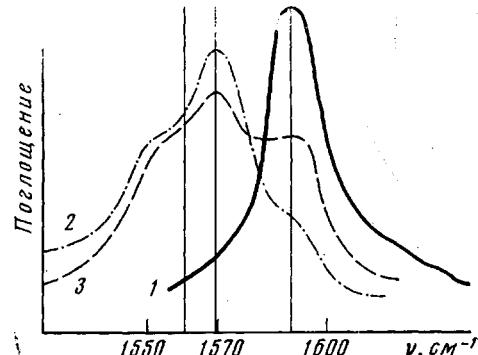


Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектры ОИЛ (1) и его комплексов с ДМЭ при соотношении $\text{ДМЭ}/\text{ОИЛ}=1/3$ (2), $1/1$ (3) при -30° . $[\text{ОИЛ}]=0,15-0,2\text{ моль/л}$, растворитель — изооктан

Рис. 3. ИК-спектры комплексов ОИЛ с ДМЭ при соотношении $\text{ДМЭ}/\text{ОИЛ}=4$; $T, ^\circ\text{C}=-30$ (1), 0 (2), 20 (3); $[\text{ОИЛ}]=0,9\text{ моль/л}$, растворитель — изооктан

Эти явления обратимы с температурой. Столь неожиданные изменения, обнаруженные в ИК-спектрах ОИЛ в зависимости от концентрации добавляемого ДМЭ, в настоящее время затруднительно объяснить в рамках общепринятых представлений о влиянии электронодоноров на положение частоты, отвечающей валентным колебаниям связей $C=C$ в концевом звене ОИЛ. Из полученных экспериментальных данных следует, что в случае данной конкретной системы в зависимости от температуры и концентрации ДМЭ образуются несколько типов комплексов, различающихся по стехиометрии и структуре, а следовательно, и по реакционноспособности в актах роста. Несомненно, что появление полосы поглощения в области 1590 cm^{-1} , отвечающей колебаниям связи $C=C$ ОИЛ в комплексе с ДМЭ, связано с присоединением второй молекулы электронодонора, поскольку эта полоса отсутствует в ИК-спектре при 20° , когда комплекс имеет стехиометрический состав $1:1$ и появляется при присоединении второй молекулы ДМЭ к комплексу состава $1:1$ при понижении температуры.

УФ-спектры получены как для ПИЛ ($M=30\,000$), так и для его комплексов с ДМЭ в широком интервале соотношений ДМЭ : ПИЛ и разных температурах. Из рис. 4, а видно, что спектр поглощения ПИЛ характеризуется при 20° единственной полосой поглощения при $\nu_{\text{макс}}=36,5 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ (274 нм) и совпадает с известной из литературы величиной [8—10]. Понижение температуры до -78° не приводит к изменению интенсивности и положения $\nu_{\text{макс}}$ в области $36,5 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$. При соотношении $\text{ДМЭ}/\text{ПИЛ}=1$ в УФ-спектре появляются две полосы поглощения с $\nu_{\text{макс}}=35 \cdot 10^3$ (285 нм) и $31,2 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$ (320 нм), которые мы относим к тетрамерной и мономерной формам ПИЛ, закомплексованных ДМЭ соответственно. Понижение температуры вызывает некоторое перераспределение интенсивностей полос

поглощения в пользу полосы с $\nu_{\max} = 31,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (320 нм). Увеличение концентрации ДМЭ (ДМЭ/ПИЛ=4) приводит к дальнейшему увеличению интенсивности полосы при $\nu_{\max} = 31,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (320 нм) и уменьшению интенсивности полосы при $\nu_{\max} = 35 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (285 нм) (рис. 4, б). При понижении температуры до -78° полоса поглощения $\nu_{\max} = 35 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (285 нм) исчезает, а интенсивность полосы при $\nu_{\max} = 31,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (320 нм) резко возрастает. Эти изменения обратимы с температурой. Мы предполагаем, что в данных условиях происходит смещение равновесия в сторону образования мономерной формы ПИЛ, закомплексованного ДМЭ. При значитель-

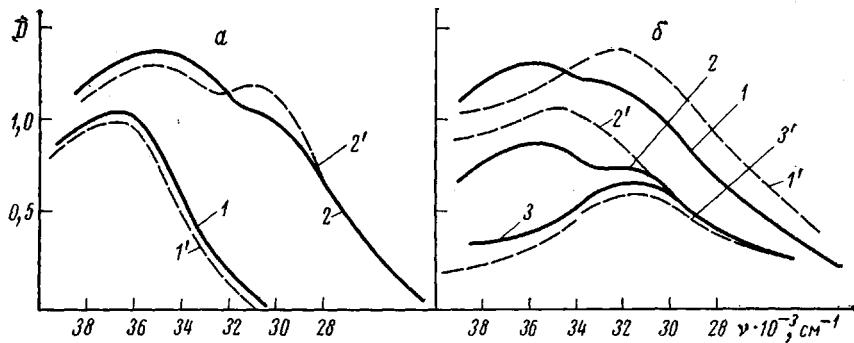


Рис. 4. УФ-спектры поглощения:

а — ПИЛ (1, 1') и его комплексов с ДМЭ (2, 2') при соотношении ДМЭ/ПИЛ=1 и температуре 20° (1, 2) и -78° (1', 2'); *б* — комплексы ПИЛ с ДМЭ при соотношении ДМЭ/ПИЛ=4 (1, 1'), 20 (2, 2') и в чистом ДМЭ (3, 3'). [ПИЛ]= 10^{-3} моль/л, растворитель — изооктан; *D* — оптическая плотность

ном избытке ДМЭ (ДМЭ : ПИЛ=20) при 20° в УФ-спектре также наблюдаются две полосы поглощения с $\nu_{\max} = 35 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (285 нм) и $31,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (320 нм). При понижении температуры до -78° обе полосы исчезают и появляется новая полоса поглощения с $\nu_{\max} = 34 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (294 нм). Изменения в спектре обратимы с температурой. УФ-спектр ПИЛ в растворе ДМЭ характеризуется единственной полосой поглощения с $\nu_{\max} = 31,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (320 нм), относимой нами к мономерной форме ПИЛ в комплексе с ДМЭ.

Сопоставляя эти результаты с данными по ИК-спектрам ОИЛ, можно предполагать, что наблюдаемые изменения в УФ-спектрах ПИЛ в зависимости от концентрации ДМЭ и температуры обусловлены аналогичными причинами: разрушением ассоциированных форм «живых» цепей и образованием комплексов различной стехиометрии и структуры, отличающихся по своей активности в актах роста. Это обстоятельство находит свое отражение в наблюдаемой зависимости K_2 и изменении микроструктуры образующегося полимера от соотношения ДМЭ : ОИЛ. Возрастание K_2 в интервале соотношений ДМЭ : ОИЛ до 4 связано с постепенной диссоциацией ассоциированных форм растущих цепей и превращением их в мономерные комплексы стехиометрического состава 1 : 1. Дальнейшее увеличение концентрации ДМЭ (ДМЭ/ОИЛ=4–20), по-видимому, приводит к образованию комплексов иного состава и структуры, обладающих более высокой активностью, чем комплексы состава 1 : 1, что вызывает дальнейшее возрастание K_2 . На формирование же микроструктуры образующегося полимера изменение типа комплекса, по-видимому, не сказывается. Не исключено, что в этом интервале соотношений компонентов образуются в сравнительно небольших количествах активные центры типа разделенных растворителем ионных пар, отличающихся высокой активностью. Это находит подтверждение в снижении энергии активации реакции роста при увеличении соотношения ДМЭ : ОИЛ. Энергия активации, установленная в интервале 20 – -78 и соотношение ДМЭ : ОИЛ=1, 4, 20 составляют соответ-

ственны величины, равные 6,9; 3,9 и 3,2 ккал/моль. Для соотношения ДМЭ/ОИЛ=20 значение энергии активации приближается к энергии активации реакции роста на разделенных растворителем ионных парах, установленной Арест-Якубовичем [11] для системы RNa — бутадиен — полярная среда. При большом избытке ДМЭ, где наблюдается падение K_2 , и в той области, где она не зависит от концентрации ДМЭ, образуются, по-видимому, мономерные диэфиры. Диэфиры, как указывается в работе

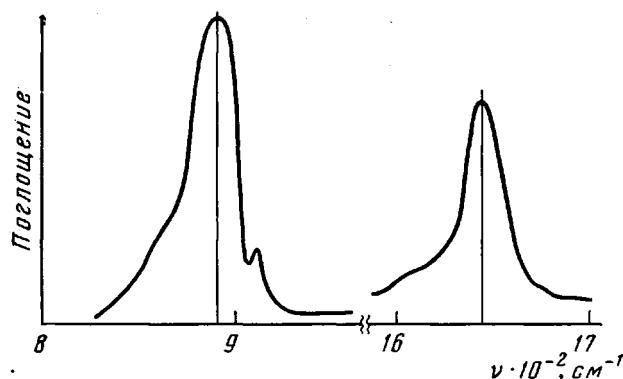


Рис. 5. ИК-спектр полизопрена в растворе CS_2 при 20° ; [ПИ]=0,32 моль/л

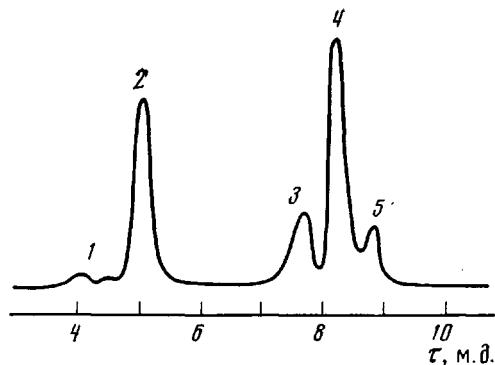


Рис. 6. ПМР-спектр полизопрена в растворе C_6H_6 при 20° . [ПИ]=7%; 1 — $=\text{CH}_3$, 2 — $=\text{CH}_2$, 3 — $-\text{CH}-$, 4 — $=\text{C}-\text{CH}_3$, 5 — $-\text{CH}_2-$

[12], способны образовывать «сольватированные снаружи» контактные ионные пары, менее активные в актах роста, чем моноэфират.

В противоположность системе $n\text{-BuLi} - \text{TMЭД}$ [7], где не удается получить полизопрен со структурой $>70\%$ 3,4-звеньев, для данной системы достаточно уже соотношения ДМЭ : ОИЛ=4, чтобы образовался полизопрен со структурой 3,4-звеньев $>95\%$ (рис. 5, 6). Этот факт свидетельствует о влиянии, в первую очередь, природы электронодонора на формирование структуры полимерной цепи, что выражается не только в изменении координационной насыщенности противоиона лития, но и в соблюдении определенных стерических требований к комплексу «живая» цепь — электрононодонор.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 42, 2884, 1964.
 2. S. Bywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 45, 1821, 1967.
 3. F. Bandermann, H. Sinn, Makromolek. Chem., 96, 150, 1966.
 4. A. X. Баэдасарьян, Е. Л. Воллерштейн, С. И. Бейлин, В. М. Фролов, International Symposium on Makromolekular Chemistry. Budapest, 1969, v. 2, p. 111.
 5. В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, К. К. Калниньш, Н. В. Смирнова, Высокомолек. соед., Б13, 518, 1971.
 6. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., А15, 900, 1973.
 7. А. А. Давидян, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Высокомолек. соед., Б17, 586, 1975.
 8. Д. Р. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 150, 1051, 1963.
 9. S. Bywater, A. Johnson, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 42, 1255, 1964.
 10. A. Gourdenne, P. Sigwalt, Europ. Polymer J., 3, 481, 1967.
 11. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 167, 1069, 1966.
 12. R. V. Slates, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6045, 1967.
-