

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ОЛИГОБУТАДИЕНИЛМАГНИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

P. V. Басова, A. A. Арест-Якубович

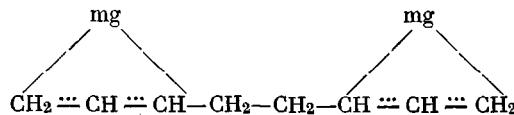
Недавно было показано, что металлический магний реагирует с бутадиеном в эфирных средах с образованием олигомерных магнийорганических соединений [1]. Согласно современным представлениям о механизме подобных процессов продуктами реакции должны быть симметричные бифункциональные магнийорганические соединения кротильного типа, образующиеся в результате рекомбинации анион-радикалов бутадиена [2].

Мы исследовали с помощью ИК-спектроскопии строение олигобутадиенилмагния (ОБМ), полученного длительной (5 дней) выдержкой магния с 2,5 M раствором бутадиена в ТГФ при комнатной температуре. ИК-спектры записывали относительно растворителя на приборе Perkin-Elmer-621 в вакуумной кювете с окошками из КBr.

ОБМ в ТГФ образует очень вязкое масло, более тяжелое, чем растворитель, и не смешивающееся с ним. Высокая вязкость продукта объясняется обнаруженной нами ранее [3] специфической для металлов II группы ассоциацией вследствие сочетания углеводородных дианионов с двухвалентными противоионами.

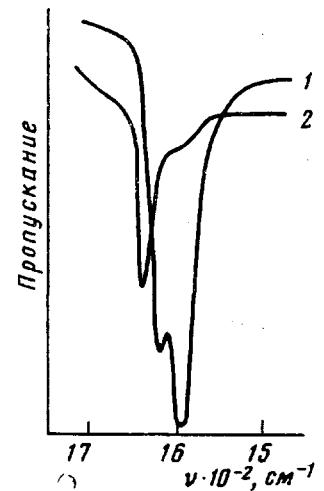
Спектр ОБМ в ТГФ содержит полосы при 1590 и 1615 cm^{-1} (первая — более сильная) (рисунок). В литературе отсутствуют данные об ИК-спектрах дикротильных производных магния. Известно лишь, что в спектре диаллилмагния и аллилмагнийбромида в ТГФ имеется полоса поглощения при 1570—1580 cm^{-1} , а в спектре кротилмагнийбромида (в эфире) — две полосы при 1611 и 1632 cm^{-1} [4]. По аналогии с олигобутадиениллитием [5] наличие в указанной области спектра ОБМ двух полос может указывать на существование кротилмагниевых активных центров в разной степени сольватации. Однако удаление ТГФ простой откачкой в вакууме не привело к заметному изменению относительных интенсивностей полос в спектре ОБМ.

Интересной особенностью спектра активного ОБМ является полное отсутствие полосы, соответствующей внутренним двойным связям (1640 cm^{-1}). Эта полоса появляется только при дезактивации магнийорганического соединения одновременно с исчезновением концевых кротильных групп (рисунок). Следовательно, исследованный нами ОБМ имеет структуру бис-(дикротил)магния (димерного дианиона бутадиена)



(mg — эквивалент магния)

Предлагаемая структура подтверждается также тем, что продукты разложения ОБМ, как показывает анализ методом ГЖХ, состоят преимущественно из фракции C_8 .



ИК-спектр ОБМ в ТГФ:
1 — «живущий» олигомер, 2 — спектр олигомера после дезактивации

Полученный результат представляет интерес с точки зрения выяснения механизма ион-радикального инициирования анионной полимеризации, протекающего на основе реакции переноса электрона. Со временем первых работ Шварца [6] в литературе обсуждают вопрос о том, возможна ли рекомбинация первичных мономерных анион-радикалов в дианионы или ей должно предшествовать присоединение молекулы мономера к анион-радикалу. Время от времени появляются работы, содержащие различные косвенные доводы в пользу как первой, так и второй возможностей [2, 7, 8]. Прямое выделение промежуточных продуктов в обычных процессах, инициируемых щелочными металлами, затруднено быстро протекающими последующими реакциями роста цепи.

Приведенные выше данные однозначно показывают, что в исследованных условиях преобладающим направлением является непосредственная рекомбинация мономерных анион-радикалов. В более жестких условиях (повышенные температуры, высокая концентрация мономера) возможно образование высших олигомеров [1, 9]. Однако в этом случае неясно, происходит ли удлинение цепи за счет присоединения мономера к первичному анион-радикалу или вследствие того, что в более жестких условиях возможно присоединение мономера к образовавшемуся магнийорганическому соединению.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Москаленко, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 206, 1124, 1972.
2. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
3. Б. И. Науманович, А. М. Сахаров, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 212, 1379, 1973.
4. B. Gross, Bull. Soc. chim. France, 1967, 3605.
5. P. B. Bassova, N. B. Козлова, A. P. Гантмакер, Высокомолек. соед., A15, 1234, 1973.
6. M. Szwarc, Nature, 178, 1168, 1956.
7. C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 66, 904, 1962.
8. X. С. Багдасарьян, А. И. Непомнящий, Кинетика и катализ, 4, 60, 1963.
9. H. E. Ramsden, Пат. США 3388179, 1968; Chem. Abstrs, 69, 67563, 1968.

УДК 541.64:547.241:546.821

УСИЛЕНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ СОЕДИНЕНИЯМИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Н. А. Мукменева, А. Г. Ахмадуллина, Л. Х. Сабирова,
Э. Г. Чеботарева, П. А. Кирпичников

Эфиры фосфористой кислоты (ЭФК) являются эффективными термо- и цветостабилизаторами для полиолефинов, содержащих фенольный антиоксидант и примеси металлов временной валентности [1]. С целью выяснения роли ЭФК в процессах стабилизации подобных многокомпонентных полимерных систем нами предпринято исследование упрощенной модели — полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) + фосфит + соединение четырехвалентного титана.