

УДК 541.64 : 543.422.4 : 547.415

**ИК-СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ
ОЛИГО-2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНИЛЛИТИЯ
С ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНДИАМИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ**

*Смирнова Н. В., Згонник В. Н., Калниньш К. К.,
Николаев Н. И.*

Изучение ИК-спектров олигодиметилбутадиениллития (ОДМБЛ) с тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА) и ТГФ показало, что в отсутствие мономера 2,3-диметилбутадиена (ДМБ) с ТМЭДА образуются два типа комплексов, в одном из которых (I) тетramerный ОДМБЛ взаимодействует с одной молекулой ТМЭДА, оба азота которого участвуют в комплексообразовании. Увеличение соотношения ТМЭДА/ОДМБЛ выше 0,25 приводит к появлению второго комплекса (II), находящегося в равновесии с I; соотношение компонентов в комплексе II равно 1:1, а ОДМБЛ, по-видимому, находится в димерном состоянии. В случае ТГФ при соотношении ТГФ/ОДМБЛ=1 образуется комплекс тетрамерного ОДМБЛ с двумя молекулами ТГФ. Введение ДМБ в реакционную смесь переводит его в комплекс уже с четырьмя молекулами ТГФ. Этот переход осуществляется тем быстрее, чем выше температура взаимодействия. Полученные данные о меньшей прочности комплексов ОДМБЛ с ТМЭДА по сравнению с соответствующими комплексами олигобутадиенил- и олигоизопрениллития объясняют особенности полимеризации ДМБ в присутствии комплекса ОДМБЛ с ТМЭДА.

Полимеризация 2,3-диметилбутадиена (ДМБ) под влиянием комплексов олигомерного 2,3-диметилбутиадиениллития (ОДМБЛ) с ТГФ [1, 2] и тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА) характеризуется некоторым падением скорости процесса по сравнению с полимеризацией на чистом ОДМБЛ, причем порядок реакции по комплексу ОДМБЛ с ТМЭДА составляет 0,5, а количество 1,2-структуры не превышает 40%. В противоположность этому, добавки ТМЭДА существенно увеличивают скорость полимеризации бутадиена [3] и изопрена [4] и влияют на другие характеристики процесса, в частности порядок реакции по «живым цепям» равняется единице, а количество 1,2-(3,4)-звеньев приближается к 80%.

Указанные особенности полимеризации ДМБ заставили обратиться к изучению структуры комплексов ОДМБЛ. В связи с этим в настоящей работе получены ИК-спектры ОДМБЛ и его комплексов с ТГФ и ТМЭДА, проведена их предварительная интерпретация и изучено влияние свободного мономера на характер комплексообразования ОДМБЛ.

В качестве растворителя был использован гептан (марки «эталонный»), дополнительно очищенный от примесей и высушенный по методике [5].

ТГФ и ТМЭДА, используемые для приготовления комплексов в виде растворов в гептане, предварительно очищены и высушены по методике [4, 5]. ДМБ, полученный дегидратацией пинаконигидрата [6], был перегнан на эффективной колонке (30 т.т.). Использовали фракцию с т. кип. 64–66°, которую трижды последовательно обрабатывали сплавом K—Na. Появление зеленого окрашивания вследствие образования ион-радикала мономера (при низкой температуре) свидетельствовало о чистоте мономера. Синтезы ОДМБЛ проводили в гептане из втор-BuLi, приготовленного по методике [5], и ДМБ, взятых в соотношении 1:5, при концентрациях втор-BuLi 0,5–0,7 моль/л. Компоненты смешивали при –78°. Далее смесь

при перемешивании нагревали до комнатной температуры и выдерживали в этих условиях 5 суток в темноте, после чего был отогнан весь растворитель и заменен сухим гептаном (для удаления остатков непрореагировавшего мономера). Комплексы ОДМБЛ с ТГФ и ТМЭДА приготавливали смешиванием охлажденных до -78° растворов электронодоноров и ОДМБЛ в специальных цельнопаяных приборчиках, откаченных до 10^{-6} тор. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 с использованием герметичных термостатируемых кювет с окнами из KBr ($d=100$ мкм) в

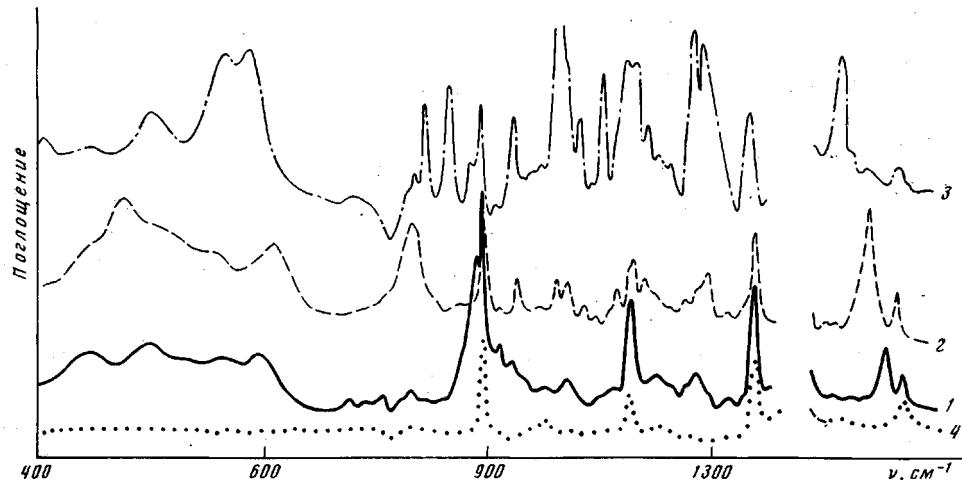


Рис. 1. ИК-спектры ОДМБЛ и его комплексов с ТМЭДА: 1 – ОДМБЛ, $c=0,49$ моль/л; 2 – (ОДМБЛ)₄·ТМЭДА, $c_{\text{ОДМБЛ}}=0,44$ моль/л, ТМЭДА/ОДМБЛ=0,27; 3 – (ОДМБЛ)₂·(ТМЭДА)₂, $c_{\text{ОДМБЛ}}=0,37$ моль/л, ТМЭДА/ОДМБЛ=4,6; 4 – гидролизат ОДМБЛ, -34° , в гептане

интервале температур от -35 до 25° . Наряду со спектрами комплексов были записаны также ИК-спектры их гидролизатов, имеющих концентрацию, близкую к концентрации исходного раствора.

Приведенный на рис. 1 спектр ОДМБЛ характеризуется целым рядом полос, отсутствующих в спектре высокомолекулярных полимеров [2, 7] и в спектре гидролизата ОДМБЛ. Так, полосы 445 и 495 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям C–Li. В ИК-спектрах олигобутадиениллития (ОБЛ) [8] и олигоизопрениллития (ОИЛ) [9] наблюдаются близкие по частотам полосы, и их связь с колебаниями C–Li показана на примере ОБЛ по изотопному сдвигу полос 435 и 485 см^{-1} [10]. Помимо поглощения в области 510 – 575 см^{-1} , характерных для ОБЛ [8] и ОИЛ [9], в спектре ОДМБЛ наблюдается интенсивная полоса 595 см^{-1} ; аналогичная полоса в ОБЛ [8, 10, 11] и ОИЛ [12] на основании сопоставления ИК-спектров дейтерированных аналогов бутадиена и изопрена отнесена к деформационным колебаниям C_2H_2 . Кроме того, к концевым звеньям ОДМБЛ необходимо отнести полосы 560 , 780 и 875 см^{-1} и ряд полос в области 960 – 1200 см^{-1} . Подобно ОБЛ и ОИЛ [8, 9] в ИК-спектрах ОДМБЛ наблюдается одиночная полоса 1602 см^{-1} , которую мы в соответствии с данными [13] относим к поглощению связи C=C (1,4-транс) концевых звеньев, ассоциированных в тетramer [2, 14]. Коэффициент мольной экстинкции этой полосы (40 л/моль·см, 25° ; рис. 2) существенно меньше той, которая найдена для ОБЛ (85 л/моль·см, 25° ; [15]), что, по-видимому, является следствием индуктивного эффекта метильных групп.

Рассмотрим взаимодействие ОДМБЛ с ТМЭДА. Из анализа ИК-спектров (рис. 1) можно сделать вывод, что при избытке ОДМБЛ в растворе образуется прочный комплекс I со стехиометрией ОДМБЛ/ТМД=4:1. Полоса $\nu_{\text{C=C}}$ концевых звеньев испытывает небольшой низкочастотный сдвиг (на 20 см^{-1}). Последнее обстоятельство, а также другие спектральные

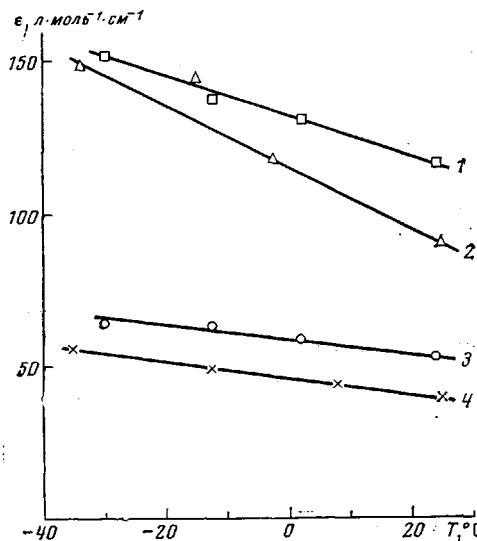


Рис. 2. Температурная зависимость экстинкции ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$) для полос (см^{-1}) 947 (1), 1525 (2), 1582 (3), 1602 (4)

885 см^{-1} . Природа этой полосы не выяснена. Отмеченные спектральные сдвиги говорят о некотором перераспределении электронной плотности между связями концевых звеньев в результате присоединения молекулы ТМЭДА при сохранении структуры тетрамерного ассоциата ОДМБЛ.

Молекулы связанного ТМЭДА поглощают при 950 см^{-1} . Эту полосу ввиду постоянства ее параметров удобно использовать для определения стехиометрии комплексов.

Дальнейшее увеличение соотношения ОДМБЛ/ТМЭДА приводит к появлению второй структуры (комплекс II), которая становится доминирующей лишь при значительном избытке амина. Данной структуре соответствует полоса $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ концевых звеньев у 1525 см^{-1} , ее интенсивность примерно в два раза выше интенсивности полосы 1582 см^{-1} (рис. 2). Соотношение компонентов в комплексе II, определенное по полосам 950 и 1525 см^{-1} , равняется 1:1.

В ИК-спектрах комплекса II отмечаются значительные изменения в области 400–700 см^{-1} . Полосы, ранее приписываемые $\nu_{\text{C}-\text{Li}}$, исчезают из спектра, вклад $\nu_{\text{C}-\text{Li}}$ можно предположить лишь в малоинтенсивной полосе 495 см^{-1} . Дублет 556/587 см^{-1} , по-видимому, связан с колебаниями $\delta(\text{C}^{\alpha}\text{H}_2)$. Следует указать, что в спектрах комплекса II отсутствует полоса 760 см^{-1} , характерная для комплекса I. В отличие от ОДМБЛ, партнер по комплексу ТМЭДА не проявляет каких-либо особенностей при переходе от структуры I к структуре II, следовательно, имеющиеся данные позволяют говорить об одинаковом состоянии ТМЭДА в комплексах I и II.

По прочности комплекс II заметно уступает комплексу I, а также ранее изученным комплексам ОБЛ и ОИЛ с ТМЭДА [3, 4]. Последние, как было показано, при эквимольном соотношении не обнаруживали заметной температурной зависимости концентрации ТМЭДА в комплексе при $\text{TMEDA/Li} \geq 1$. В данной системе с изменением соотношения и температуры наблюдается перераспределение комплексов I и II, согласно уравнению $(\text{ODMBL})_2 \cdot \text{TMEDA} + 3 \text{ TMEDA} \rightleftharpoons 2(\text{ODMBL})_2 \cdot (\text{TMEDA})_2$.

Существование комплекса состава $(\text{ODMBL})_2 \cdot (\text{TMEDA})_2$ допускается на основании кинетической зависимости скорости процесса от концентрации инициатора [2].

особенности комплекса, рассмотренные ниже, дают основание утверждать, что в комплексе I тетramer ОДМБЛ сольватирован одной молекулой ТМЭДА, взаимодействующей одновременно с двумя атомами азота. Подобный же эффект ТГФ оказывает при вдвое большей концентрации, т. е. при соотношении ОДМБЛ/ТГФ = 4:2. Рост интенсивности полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ концевых звеньев при комплексообразовании (рис. 2) свидетельствует о поляризации связи $\text{C}=\text{C}$ молекулами электронодонора.

Для комплекса I является характерным небольшие высокочастотные сдвиги полос $\nu_{\text{C}-\text{Li}}$ (472 и 520 см^{-1}) и полосы ($\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$) (607 см^{-1}). Наряду с этим, в ИК-спектрах комплекса I появляется весьма интенсивная полоса 760 см^{-1} , по-видимому, вместо

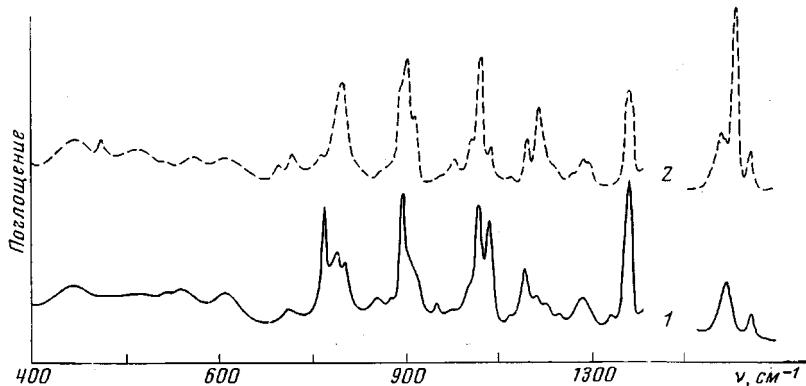
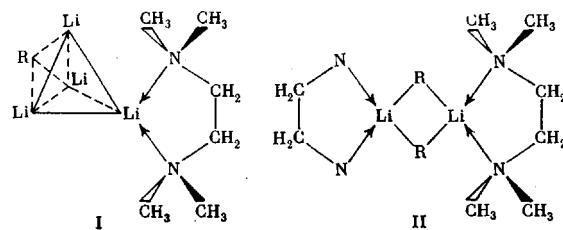


Рис. 3. ИК-спектр комплекса $(\text{ОДМБЛ})_4 \cdot (\text{TГФ})_2$: 1 — содмоль = 0,36 моль/л, $\text{TГФ}/\text{ОДМБЛ} = 0,96$; 2 — та же реакционная смесь, после добавления мономера, $\text{ДМБ}/\text{ОДМБЛ} = 3,4$, -34° , в гептане

Таким образом, на основании полученных данных можно сказать, что в комплексе II перестройки ОДМБЛ затрагивают как структуру тетрамерного ассоциата, так и состояние связи C—Li. Исходя из полученных ИК-спектроскопических и кинетических данных [1], а также из широко известных данных о хелатной природе комплексов литийорганических соединений с ТМЭДА, структура изученных комплексов схематически может быть представлена в виде



где тетрамерная структура комплекса I показана как тетраэдр, над каждой из четырех граней которого находится $R = (\text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -)$; для удобства изображения положение R приведено только на одной плоскости.

ТГФ по комплексообразующим свойствам существенно отличается от ТМЭДА. С одной стороны, эфиры, как правило, имеют более высокие потенциалы ионизации, например, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}) = 9,49$ эв; $(\text{CH}_3)_3\text{N} = 7,8$ эв, с другой, число активных атомов в молекуле донора электронов (один в ТГФ, два в ТМЭДА) также является весьма важным фактором, определяющим характер взаимодействия. Тем не менее, при определенных соотношениях компонентов ИК-спектры комплексов ОДМБЛ с ТГФ и ТМЭДА достаточно близки. Так, при эквимольном соотношении ОДМБЛ и ТГФ, как и в случае комплексов ОДМБЛ с ТМЭДА (4:1), наблюдается полоса $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 1582 cm^{-1} (рис. 3). Такой эффект, однако, достигается тем, что тетramer ОДМБЛ сольватируется двумя молекулами ТГФ (одной в случае ТМЭДА). В области 400–800 cm^{-1} ИК-спектры рассматриваемых комплексов весьма похожи (рис. 1 и 3), за исключением полосы $\nu_{\text{C}-\text{Li}}$, которая в комплексе с ТГФ занимает более низкочастотное положение. Участие молекул ТГФ во взаимодействии с ТГФ проявляется в низкочастотном сдвиге на 21 cm^{-1} полосы антисимметричных колебаний СОС 1075 cm^{-1} .

При значительном избытке ТГФ и в присутствии мономера полоса $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ концевых звеньев ОДМБЛ сдвигается к 1570 cm^{-1} , по-видимому, за счет

дополнительного связывания ТГФ. По нашему мнению, стехиометрия комплекса становится $(\text{ОДМБЛ})_4 \cdot (\text{TGF})_4$. Полоса $\nu_{\text{C-L}}$ по-прежнему наблюдается у 447 см^{-1} . Группа полос в области $500-600 \text{ см}^{-1}$ имеет связь с колебаниями (C_2H_2). Все эти полосы проявляют сильную температурную зависимость, подобно той, которая была обнаружена для ИК-спектров комплексов ОБЛ [11].

Наконец, обратимся к комплексам ОДМБЛ с добавками мономера ДМБ. Любопытной особенностью этих систем является то, что полоса концевых звеньев смещается с 1582 к 1570 см^{-1} (мономер взят в четырехкратном избытке), причем это смещение совершилось во времени тем быстрее, чем выше температура раствора. Одновременно с этим отмечено увеличение доли связанного в комплексе ТГФ от 60 до 90% (рис. 3). Небольшие частотные сдвиги полос найдены в области $400-700 \text{ см}^{-1}$.

Одной из причин наблюдаемого эффекта могли бы быть остатки не-прореагировавшего втор-BuLi, который в присутствии мономера и электронодонора способен трансформироваться в дополнительное количество «живого олигомера». Однако в ИК-спектрах ОДМБЛ не найдены полосы, отвечающие колебаниям втор-BuLi, в частности интенсивная полоса у 800 см^{-1} , наблюдавшаяся как в спектрах втор-BuLi, так и его комплексов. На этом основании мы полагаем, что синтезированный ОДМБЛ не содержит примесей втор-BuLi.

Допущение о комплексообразовании мономера как слабого электронодонора с ОДМБЛ не позволяет объяснить увеличение доли ТГФ, вошедшего в комплекс, а также временные изменения спектра. Остается предположить, что в процессе медленной полимеризации ДМБ, о чем свидетельствует рост интенсивности полосы внутренних звеньев 1634 см^{-1} и уменьшение интенсивности полосы мономера 1602 см^{-1} , происходят некоторые изменения структуры концевого звена, проявляющиеся в низкочастотном сдвиге полосы $\nu_{\text{C-C}}$. Одной из возможных перестроек такого рода является переход *цис*- \rightleftharpoons *транс*, наблюдавший ранее методом УФ-спектроскопии [16].

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Roy, J. Prud'homme, *Macromolecules*, 8, 78, 1975.
2. H. B. Смирнова, В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Б. Л. Ерусалимский, *Makromolek. Chem.*, 178, 773, 1977.
3. Л. В. Виноградова, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, Высокомолек. соед., A18, 1756, 1976.
4. А. А. Давидян, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Высокомолек. соед., B17, 586, 1975.
5. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Х. Б. Цветанов, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., A15, 900, 1973.
6. А. Ингерсолл, Синтезы органических препаратов, Сб. № 3, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 187.
7. D. Blondin, T. Prud'homme, *Macromolecules*, 7, 187, 1974.
8. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Е. Ю. Шадрина, Н. В. Смирнова, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., A16, 1867, 1974.
9. А. А. Давидян, В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., A17, 1726, 1975.
10. Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмахер, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Хельсинки, 1972, 937.
11. В. Н. Згонник, Е. Ю. Меленевская, К. К. Калниньш, Высокомолек. соед., A18, 1762, 1976.
12. А. А. Давидян, Диссертация, 1976.
13. M. Morton, R. D. Sanderson, *Macromolecules*, 6, 185, 1973.
14. D. T. Worsfold, S. Bywater, *Macromolecules*, 5, 383, 1972.
15. В. Згонник, Е. Шадрина, К. Калниньш, Б. Ерусалимский, *Makromolek. Chem.*, 174, 81, 1973.
16. A. Garton, S. Bywater, *Macromolecules*, 8, 694, 697, 1975.