

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ОЛИГОПЕНТАДИЕНИЛЛИТИЯ  
И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ*Сергутин В. М., Згонник В. Н., Калниньш К. К.*

В интервале  $+20 - -100^\circ$  изучены ИК-спектры олигопентадиениллития, продукта гидролиза, смешанных ассоциатов с втор-бутиллитием, комплексов с ТГФ, диметилловым эфиром, триметиламином и тетраметилэтилендиамином. Проведено отнесение наиболее характерных полос в ИК-спектрах. В алифатическом растворителе сосуществуют смешанные ассоциаты и комплексы различной стехиометрии. В условиях недостатка монодентатного донора установлено сосуществование предельного комплекса (1:1) и свободного ассоциата олигопента- или олигобутадиениллития. Склонность монодентатных доноров к образованию комплексов с олигопентадиениллитием изменяется в ряду  $\text{TGF} > (\text{CH}_3)_2\text{O} > (\text{CH}_3)_3\text{N}$ . При взаимодействии олигопентадиениллития с тетраметилэтилендиамином образуются хелатные комплексы (2:1 и 1:1).

Цель настоящей работы состояла в изучении ИК-спектров конечного звена олигопентадиениллития (ОПЛ) и его комплексов с электронодонорами. В литературе имеются некоторые сведения о строении конечного звена ОПЛ и внутренних звеньев полипентадиена, полученные методом ЯМР. По данным Мортонна [1], конечное звено ОПЛ, в зависимости от природы инициатора, а также степени полимеризации, может иметь структуру  $4,1-(\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li})$  или  $1,4-(\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Li})$ , причем последней в углеводородной среде приписывается существенная делокализация. Согласно данным Долинской [2], аддукты присоединения *цис*- и *транс*-пентадиенов к трет-бутиллитию имели исключительно *с*-аллильную 1,4-структуру конечного звена.

Электронодоноры, в том числе бидентатные, оказывают гораздо меньшее влияние на микроструктуру полипентадиенов, полученных на *n*-бутиллитии в ТГФ и диметоксиэтаноле [3] по сравнению с полимерами изопрена и бутадиена, синтезированными в тех же условиях [4-7]. Единственные данные по комплексообразующей способности ОПЛ сравнительно с олигобутадиениллитием (ОБЛ) и олигоизопрениллитием (ОИЛ) получены в работе [8]: ОПЛ дает с простыми эфирами менее прочные комплексы, чем ОБЛ и ОИЛ.

Метод ИК-спектроскопии оказался полезным как при рассмотрении природы конечных звеньев диеновых олигомеров, так и при изучении их комплексов с донорами. Исходя из дискретного смещения полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ -концевого звена  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  ОБЛ, в работе [9] было сделано заключение о ступенчатом характере процесса сольватации его электронодонором. Стехиометрия образующихся комплексов была установлена при сопоставлении индивидуальных, смещенных ниже  $1600 \text{ см}^{-1}$  полос  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (при образовании комплексов с донором) с долями свободного и закомплексованного донора (по полосам валентных асимметричных колебаний  $\text{CO}$  и  $\text{CN}$ ) [10, 11].

Факт ассоциации олигостириллития, ОБЛ и ОИЛ в углеводородных средах не вызывает сомнений, хотя данные разных авторов [12-14] не сов-

падают. В литературе нет данных об ассоциации ОПЛ в неполярных средах; мы полагаем, что в области выбранных концентраций (0,1–0,8 моль/л) ОПЛ является тетрамером.

В настоящей работе в широком интервале температур (+20 – –100°) изучены ИК-спектры ОПЛ и соответствующих гидролизатов, смешанных ассоциатов втор-бутиллития (втор-БЛ) и ОПЛ, а также комплексов ОПЛ с ТГФ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  и тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА).

ОПЛ (средняя длина цепи  $\bar{n}=1, 5, 8$  и 10) синтезировали при 20° из втор-БЛ и транс-пентадиена в гексане по методике, использовавшейся для синтеза ОБЛ [7]. Транс-пентадиен перед синтезом обрабатывали раствором ОПЛ. Концентрированные

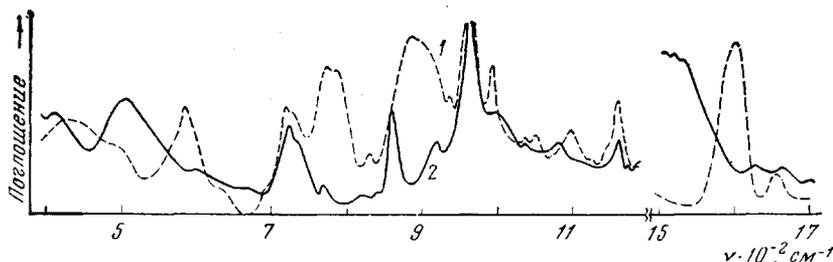


Рис. 1. ИК-спектры ОПЛ в изооктане и гидролизата (пленка):

1 —  $[\text{ОПЛ}] = 0,6$  моль/л,  $\bar{n}=8$ , в изооктане,  $-31^\circ$ , толщина слоя 111 мкм; 2 — пленка гидролизата ОПЛ,  $\bar{n}=8$ ,  $20^\circ$

растворы ОПЛ имели слабо-желтую окраску, аналогичную окраске растворов ОБЛ и ОИЛ. В работах [1, 8], напротив, наблюдали интенсивное красное окрашивание растворов ОПЛ в углеводородных средах.

Все операции по подготовке исходных веществ и приготовлению растворов комплексов выполнены в высоковакуумных ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  тор) цельнопаянных системах. ИК-спектры в области  $400$ – $1800$   $\text{см}^{-1}$  получены на спектрофотометре UR-20 в кюветках из КВг, толщина слоя  $100$ – $200$  мкм.

ИК-спектры ОПЛ ( $\bar{n}=8$ ) в изооктане и гидролизата (пленка) приведены на рис. 1. Кроме того, получены ИК-спектры гидролизатов в изооктане или гептане. Полосы концевго звена ОПЛ выявлены при сопоставлении спектров ОПЛ, его гидролизатов и комплексов ОПЛ с донорами. Отнесение полос концевго звена проведено по аналогии со спектрами ОБЛ, ОИЛ и олиго-2,3-диметилбутадиениллития (ОДМБЛ) [11, 15, 16], для которых, благодаря использованию изотопного замещения, основные типы колебаний установлены достаточно точно.

В работе [17] полосы в области деформационных колебаний С–Н полипентадиена соотнесены следующим образом:  $727$   $\text{см}^{-1}$  — *цис*-1,2;  $748$   $\text{см}^{-1}$  — *цис*-1,4;  $910$   $\text{см}^{-1}$  — 3,4;  $963$   $\text{см}^{-1}$  — *транс*-1,2;  $967$   $\text{см}^{-1}$  — *транс*-1,4. В полученных нами гидролизатах ОПЛ полоса  $970$   $\text{см}^{-1}$  симметрична и не имеет «плеча»  $963$   $\text{см}^{-1}$  даже при значительной толщине слоя (рис. 1). Двойную полосу в районе  $740$   $\text{см}^{-1}$  разделили на составляющие на ЭВМ. Из расчетов получены следующие данные: максимумы полос, отвечающие 1,2-*цис*- и 1,4-*цис*-структурам, находятся соответственно у  $730$  и  $749$   $\text{см}^{-1}$ ;  $D_{730}/D_{749}=1,7$ . Используя приведенные в работе [17] экстинкции полос, мы получили следующие данные о строении внутренних звеньев олигомера: 1,4-*транс*- — 67,3; 1,4-*цис*- — 20,0; 1,2-*цис*- — 10,5; 3,4- — 2,2%.

Для подтверждения этих данных был снят ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектр гидролизата ОПЛ ( $\bar{n}=8$ ). Микроструктура внутренних звеньев определена аналогично работе [18]. Сумма 1,4-*цис* и 1,4-*транс*- — 90%; сумма 1,2-*цис*- и 1,2-*транс*- — 10%; 3,4-структура не идентифицировалась.

В работах [3, 18–20] не найдено 3,4-структур в полимерах, полученных из транс-пентадиена на этиллитии или нормальном бутиллитии (*n*-БЛ) в углеводородных средах. При исследовании ряда стереорегулярных полипентадиенов и полимеров нерегулярного строения 3,4-звенья об-

наружены только в синдиотактическом 1,2-транс-полипентадиене [17]. Возможно, присутствие небольшого количества 3,4-звеньев в наших олигомерах обусловлено наличием смешанных ассоциатов втор-БЛ и ОПЛ на начальных стадиях олигомеризации (см. ниже).

Из сопоставления данных по ИК- и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрам видно, что 1,2-звенья в ОПЛ находятся только в *цис*-конфигурации и их количество при  $\bar{n}=8$  составляет 10% от общего числа внутренних звеньев, что соответствует содержанию 1,2-звеньев в полипентадиене, синтезированном при обычных концентрациях инициатора [18]. Напротив, для гидролизатов ОБЛ, полученных при использовании высоких концентраций инициатора, характерно существенно более высокое содержание 1,2-звеньев [21], чем в высокополимерах.

Кроме того, в олигомере в соответствии с работами [18, 22] содержатся следующие структуры: Г-Г\*, *цис*-—30%; Г-Г, *транс*-—8%; Х-Х\*, сумма *цис*- и *транс*-—13%; остальные 66% внутренних звеньев Г-Х\* (из них 30% *цис*-).

К валентным колебаниям связи С—Li ( $\nu_{\text{CLi}}$ ) в ОПЛ следует отнести полосы при  $430\text{ см}^{-1}$  и  $460\text{—}480\text{ см}^{-1}$ . В спектрах всех олигомеров диенов присутствует полоса в районе  $600\text{ см}^{-1}$  (для ОПЛ  $590\text{ см}^{-1}$ ), основной вклад в которую вносят деформационные колебания  $\text{CH}_2$  при атоме лития ( $\delta_{\text{CH}_2(\text{Li})}$ ).

Следующая группа полос концевой звена расположена в интервале  $700\text{—}1100\text{ см}^{-1}$  (700, частично 730, 740, двойная полоса 780—790, очень сильное поглощение при 895—905, 1010,  $1108\text{ см}^{-1}$ ). В эти полосы существен вклад деформационных колебаний групп =СН *цис*- и *транс*-концевого звена. По аналогии со спектрами концевых звеньев других олигомеров можно полагать, что более низкочастотные колебания связаны с *цис*-, а более высокочастотные — с *транс*-структурами концевой звена. Наконец, к  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  концевой звена относится полоса при  $1600\text{ см}^{-1}$ . Экстинкции полос  $1600\text{ см}^{-1}$  в ОБЛ [23] и ОПЛ близки.

Важно подчеркнуть, что ИК-спектры ОБЛ, ОИЛ, ОДМБЛ и ОПЛ не имеют принципиальных различий. В частности, весьма показательно присутствие во всех спектрах полос у  $600$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ . Это указывает на сходное строение концевых звеньев вышеперечисленных «живых» цепей и не согласуется с выводом Моргана о л-аллильной структуре ОПЛ [1] в отличие от  $\sigma$ -аллильной структуры концевых звеньев ОБЛ и ОИЛ [1, 2].

При малых конверсиях и достаточно высоких концентрациях инициатора возможно образование смешанных ассоциатов инициатора и «живых» цепей [21]. Для реакционной смеси втор-БЛ: ОБЛ-1 в ИК-спектре наблюдали полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  (ассоциат ОБЛ) и  $1580\text{ см}^{-1}$  с «плечом»  $1560\text{ см}^{-1}$  (смешанные ассоциаты). С понижением температуры доля смешанных ассоциатов возрастает.

В настоящей работе получены ИК-спектры реакционной смеси втор-БЛ: ОПЛ-1 (рис. 2). Помимо полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  (гомоассоциат ОПЛ) и полос  $805$  и  $1065\text{ см}^{-1}$  (наиболее интенсивные полосы втор-БЛ) в спектрах наблюдали полосы  $1563$  и  $1542\text{ см}^{-1}$ . При понижении температуры ( $+20\text{—}-100^\circ$ ) интенсивность полос  $1563$  и  $1542\text{ см}^{-1}$  возрастала за счет  $1600\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, образование смешанных ассоциатов при пони-

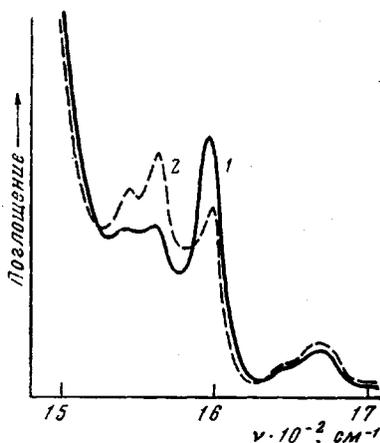


Рис. 2. Область  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  ИК-спектра системы втор-БЛ: ОПЛ-1. [ОПЛ] =  $0,5\text{ моль/л}$ , толщина слоя  $88\text{ мм}$ ;  $T, ^\circ\text{C}$ :  $-12$  (1),  $-74$  (2)

\* Г-Г — голова — голова, Х-Х — хвост — хвост, Г-Х — голова — хвост.

жении температуры, как и для системы втор-БЛ : ОБЛ, является преобладающим процессом.

Комплексообразование олигомеров с простыми эфирами или аминами проявляется в виде низкочастотного смещения полос электронодонора. Количественные измерения, основанные на определении интенсивностей и полуширин полос  $\nu_{CO}$  или  $\nu_{CN}$ , позволяют получить данные об усредненной стехиометрии комплексов. При прочих равных условиях, комплексы ОПЛ с ТГФ,  $(CH_3)_2O$  и  $(CH_3)_3N$  менее прочные, чем комплексы с ОБЛ. Ряд активности монодентатных доноров при образовании комплексов с ОПЛ выглядит следующим образом:



При образовании комплексов ОБЛ, ОИЛ, ОДМБЛ и ОПЛ с монодентатными донорами полоса  $1600\text{ см}^{-1}$  ступенчато смещается в область низких частот. При относительно небольшом избытке донора или в области низких температур, когда образуется комплекс предельной стехиометрии, где каждый атом лития связан с одной молекулой донора, полоса находится у  $1570\text{ см}^{-1}$ .

Существенной особенностью ИК-спектров олигомеров «живых» цепей является значительное ослабление и исчезновение вследствие комплексообразования полос концевых звена в области  $600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Причина этого явления окончательно не выяснена. Вероятно, взаимодействие  $C-Li...O$  или  $C-Li...N$  приводит к делокализации атома лития, что ослабляет его вклад во внутренние колебания концевых связей олигомерных ассоциатов.

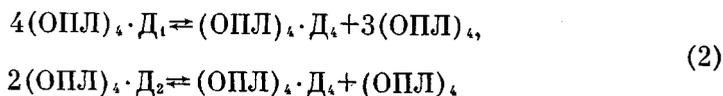
В ИК-спектрах ОПЛ: донор  $\leq 1$  следует указать на полосу  $530\text{ см}^{-1}$ , которая наблюдается для комплексов ОПЛ с  $(CH_3)_2O$  и  $(CH_3)_3N$ , причем интенсивность этой полосы в случае  $(CH_3)_3N$  выше. Учитывая данные о комплексообразовании моно- и бидентатных доноров с ОБЛ, ОИЛ и ОДМБЛ [11, 15, 16], нет сомнения, что взаимодействие донора с концевым звеном приводит к резкому перераспределению электронной плотности в последнем и, вероятно, к уменьшению степени ассоциации ОПЛ при образовании комплексов. Возможно, взаимодействие с менее сильными донорами не вызывает столь резких изменений для относительно слабого комплексообразования ОПЛ, о чем свидетельствует не исчезновение, а лишь сдвиг полосы  $\delta_{CH(Li)}$  с  $590$  к  $530\text{ см}^{-1}$  в комплексах с  $(CH_3)_2O$  и  $(CH_3)_3N$ .

Напротив, при недостатках донора в спектрах видны все полосы концевых звена (рис. 3), т. е. наряду с комплексом присутствуют ассоциаты исходного ОПЛ. Интересны температурные изменения полос  $\nu_{C=C}$  для ОПЛ: донор-2 (рис. 4). При  $4^\circ$  весь донор связан. Полоса  $1593\text{ см}^{-1}$  соответствует тетрамеру ОПЛ, закомплексованному одной молекулой донора Д ( $(ОПЛ)_4 \cdot D_1$ ). Кроме того, в спектре наблюдается плечо при  $1570\text{ см}^{-1}$ , которое отвечает комплексу стехиометрии 1 : 1. О существовании комплекса  $(ОПЛ)_4 \cdot D_2$  из-за перекрытия полос судить затруднительно. С понижением температуры интенсивность полосы  $1570\text{ см}^{-1}$  резко возрастает, а полоса  $1593\text{ см}^{-1}$  \* уменьшаясь по интенсивности, смещается к  $1600\text{ см}^{-1}$ . Симбатно с этим наблюдается высокочастотное смещение полосы закомплексованного донора (на  $\sim 2\text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующее о переходе комплексов стехиометрии Li : Д-4 или Li : Д-2 в Li : Д-1. Для комплексов ОПЛ : Д-4, ОБЛ : ТГФ-2 и ОБЛ :  $(CH_3)_3N$ -2 в спектрах наблюдаются аналогичные изменения. Подобные реакции диспропорционирования обнаружены ранее для комплексов *n*-БЛ с простыми эфирами и аминами [24–26].

Если предположить, что полоса  $1570\text{ см}^{-1}$  отвечает тетрамеру ОПЛ, связанному с четырьмя монодентатными донорами ( $(ОПЛ)_4 \cdot D_1$ ), то остается

\* Приведенная частота соответствует максимуму, полученному после машинного разделения полос (рис. 4).

неясным вопрос о движущей силе процессов



Как известно, реакция присоединения молекул донора к ассоциату является экзотермической. В то же время энтальпия присоединения каждой последующей молекулы донора меньше предыдущей [26, 27]. Поэтому теплота разрушения  $(\text{ОПЛ})_4 \cdot \text{Д}_1$  или  $(\text{ОПЛ})_4 \cdot \text{Д}_2$  не будет компенсировать

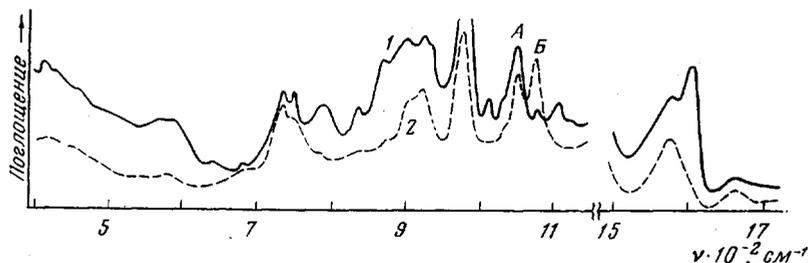


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры комплексов ОПЛ с ТГФ:

1 — ОПЛ: ТГФ=1,8;  $[\text{ОПЛ}] = 0,32$  моль/л, толщина слоя 79 мкм; 2 — ОПЛ: ТГФ=0,4;  $[\text{ОПЛ}] = 0,17$  моль/л,  $-30^\circ$ , толщина слоя 113 мкм. А —  $\nu_{\text{CO}}^{\text{ас}}$  ТГФ в комплексе, Б —  $\nu_{\text{CO}}^{\text{ас}}$  свободного ТГФ

Рис. 4. Область  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  для ОПЛ: ТГФ=1,8;  $[\text{ОПЛ}] = 0,32$  моль/л, толщина слоя 79 мкм;  $T^\circ, C$ : 4 (1), 68 (2)

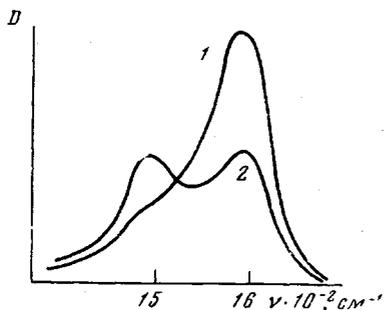


Рис. 4

ся за счет реакции  $(\text{ОПЛ})_4 \cdot \text{Д}_1 + 3\text{Д} = (\text{ОПЛ})_4 \cdot \text{Д}_4$  или  $(\text{ОПЛ})_4 \cdot \text{Д}_2 + 2\text{Д} \rightleftharpoons (\text{ОПЛ})_4 \cdot \text{Д}_4$ , т. е. протекание процессов (2) с понижением температуры маловероятно.

Объяснить факт диспропорционирования можно, предполагая диссоциацию тетрамеров ОПЛ до димеров при присоединении к тетрамеру третьей или четвертой молекулы донора. В этом случае эндотермическая реакция диссоциации тетрамера может быть перекрыта экзотермической реакцией комплексообразования димера с первой или второй молекулами донора.

В настоящее время известны различные комплексы, в которых с одним атомом лития в ассоциате  $\text{RLi}$  взаимодействует одна молекула монодентатного донора. Напротив, бидентатные доноры могут образовывать прочные хелатные комплексы, в которых с одним атомом лития взаимодействуют два гетероатома донора. Ранее были изучены комплексы ТМЭДА с ОБЛ [28], ОИЛ [16, 29] и ОДМБЛ [15]. Все перечисленные олигомеры могут образовывать с ТМЭДА комплексы различной стехиометрии вплоть до 1 : 1.

При соотношении ОПЛ : ТМЭДА=4 : 1 весь донор входит в комплекс. В области  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  наблюдаются полосы 1600 и 1570  $\text{cm}^{-1}$  примерно равной интенсивности. Интенсивности остальных полос, характеризующих концевое звено ОПЛ, ослабевают сравнительно со спектром ОПЛ, из чего можно сделать вывод об участии в комплексе ~50% ОПЛ. По аналогии с комп-

лексами других «живых» цепей с ТМЭДА полосу  $1570\text{ см}^{-1}$  следует соотнести с образованием структуры ОПЛ:ТМЭДА=2:1 (вероятно, (ОПЛ)<sub>4</sub>·2ТМЭДА). В противоположность другим «живым» цепям, комплекс ОПЛ:ТМЭДА=4:1 не образуется.

При соотношении ОПЛ:ТМЭДА=2:1 весь донор также закомплексован, в области  $\nu_{C=C}$  наблюдается единственная широкая полоса  $1565\text{ см}^{-1}$ . В спектрах этой системы отсутствуют характерные полосы поглощения концевой звена, дополнительно появляются полоса  $585\text{ см}^{-1}$  и весьма интенсивное поглощение в области  $700\text{--}725\text{ см}^{-1}$ . В настоящее время отнесение этих полос представляется затруднительным. Вероятно, переход от ОПЛ:ТМЭДА=4:1 к ОПЛ:ТМЭДА=2:1 связан с частичным понижением степени ассоциации закомплексованного ОПЛ.

В условиях избытка ТМЭДА ИК-спектр вновь существенно меняется. В области  $\nu_{C=C}$  имеются две полосы примерно одинаковой интенсивности ( $1525$  и  $1550\text{ см}^{-1}$ ), появляются полосы у  $430$ ,  $520$  и  $790\text{ см}^{-1}$ . Отмечается резкое возрастание интенсивности полос у  $585$  и  $730\text{ см}^{-1}$ . Можно полагать, что указанные изменения связаны с уменьшением степени ассоциации ОПЛ, входящего в комплекс. Вероятно, при избытках ТМЭДА преобладающей становится структура (ОПЛ)<sub>2</sub>·2ТМЭДА (или ОПЛ·ТМЭДА). С ОДМБЛ комплексы 1:1 также образуются при избытке ТМЭДА [15], для ОБЛ и ОИЛ подобные комплексы образуются в менее «жестких» условиях [15, 16, 29].

Выражаем благодарность Э. Р. Долинской за помощь в интерпретации ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектра.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Morton, L. A. Falvo, *Macromolecules*, **6**, 190, 1973.
2. Э. Р. Долинская, Кандидатская диссертация, Ленинград, ВНИИСК им. С. В. Лебедева, 1975.
3. И. А. Лившиц, Т. Т. Денисова, Докл. АН СССР, **179**, 98, 1968.
4. А. А. Коротков, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1957, *препринт* 66.
5. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, *J. Polymer Sci.*, **40**, 73, 1959.
6. А. А. Давидян, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, В. И. Петрова, *Высокомолек. соед.*, **A18**, 2004, 1976.
7. В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, К. К. Калниньш, Н. В. Смирнова, *Высокомолек. соед.*, **B13**, 518, 1971.
8. А. Н. Генкин, В. Г. Моисеева, Докл. АН СССР, **222**, 1118, 1975.
9. Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмагер, *Высокомолек. соед.*, **A15**, 1234, 1973.
10. А. А. Давидян, В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, *Высокомолек. соед.*, **A17**, 1726, 1975.
11. В. Н. Згонник, Е. Ю. Шадфина, К. К. Калниньш, *Высокомолек. соед.*, **A18**, 1762, 1976.
12. S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingworth, *Macromolecules*, **5**, 389, 1972.
13. X. Б. Цеганов, В. Н. Згонник, Б. Л. Ерусалимский, И. М. Панайотов, Н. И. Николаев, *Высокомолек. соед.*, **A15**, 2116, 1973.
14. L. J. Fetters, M. Morton, *Macromolecules*, **7**, 552, 1974.
15. N. Smirnova, V. Sgonnik, K. Kalninsk, B. Erusalimsky, *Makromolek. Chem.*, **178**, 773, 1977; Н. В. Смирнова, В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, *Высокомолек. соед.*, **A19**, 2234, 1977.
16. А. А. Давидян, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1978.
17. D. H. Beebe, C. E. Gordon, R. N. Thudium, M. C. Throckmorton, T. L. Hanlon, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **16**, 2285, 1978.
18. K. F. Eljert, W. Ritter, *Makromolek. Chem.*, **177**, 2001, 1977.
19. F. Schue, *Bull. Soc. chim. France*, 1965, N 4, 980.
20. J. Inomata, *Makromolek. Chem.*, **135**, 113, 1970.
21. V. Sgonnik, E. Schadrina, K. Kalninsk, B. Erusalimsky, *Makromolek. Chem.*, **174**, 81, 1973.
22. В. А. Корнер, Э. Р. Долинская, О. А. Розина, А. С. Хачатуров, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, т. 2, Ташкент, 1978, стр. 106.
23. V. Sgonnik, E. Schadrina, K. Kalninsk, B. Erusalimsky, *Liebig's Ann. Chem.*, 1975, 617.

24. В. Н. Згонник, В. М. Сергутин, К. К. Калниньш, Г. В. Любимова, Н. И. Николаев, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2704.
25. В. Н. Згонник, В. М. Сергутин, К. К. Калниньш, Г. В. Любимова, Н. И. Николаев, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 780.
26. V. M. Sergutin, V. N. Zgonnik, K. K. Kalninsh, J. Organomet. Chem., 170, 151, 1979.
27. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, Е. Ю. Шадрина, Изв. АН СССР, серия химич., 1977, 1937.
28. Л. В. Виноградова, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, Высокомолек. соед., А18, 1756, 1976.
29. А. А. Давидян, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Высокомолек. соед., В17, 586, 1975.

---

**STUDY OF IR-SPECTRA OF LITHIUM OLIGOPENTADIENYL  
AND ITS COMPLEXES WITH ELECTRONODONORS**

*Sergutin V. M., Zgonnik V. N., Kalnin'sh K. K.*

Summary

The IR-spectra of lithium oligopentadienyl, the product of hydrolysis, mixed associates with sec-butyllithium, complex with THF, dimethyl ether, trimethylamine and tetramethyl ethylenediamine have been studied at the temperatures from +20 bis -100°. The main bonds of IR-spectra are characterized. In the aliphatic solvent the mixed associates and the complexes with various stoichiometry coexist. At the lack of monodentate donor the coexistence of limit complex (1:1) and free associate of lithium oligopentadienyl or lithium oligobutadiene is found. The capacity of monodentate donors to the formation of the complexes with lithium oligopentadienyl changes as following: THF > (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O >> (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. At the interaction of lithium oligopentadienyl with tetramethyl ethyldiamine the chelates (2:1 and 1:1) are formed.

---