

УДК 541(64+49)

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИДИЕНИЛЛИТИЕВЫХ ЦЕПЕЙ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ  
В ПРИСУТСТВИИ МОНОМЕРА В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ**

*Згонник В. Н., Давидян А. А., Николаев Н. И.,  
Долинская Э. Р.*

Изучен процесс комплексообразования в трехкомпонентных системах олигодиениллитий – электронодонор – диен. При полимеризации бутадиена и изопрена на комплексе соответствующей цепи олигодиениллития с электронодонором доля свободного электронодонора уменьшается на 10–20% по сравнению с системой в отсутствие полимеризующегося мономера. При этом наблюдается изменение как ИК-, так и ПМР-спектров концевого звена. В системе олигобутадиениллитий – дистилловый эфир (1 : 1) в ходе полимеризации бутадиена отношение *цис* : *транс*-структур в концевом звене возросло от 1 : 3 до 3 : 2. В системе олигоизопрениллитий – дистилловый эфир (1 : 1) наряду с некоторым перераспределением отношения *цис* : *транс* доля 1,4-струкутуры возросла в 2 раза за счет 4,1-структуры. Сделано заключение, что изменение доли свободного электронодонора в этих условиях связано с перераспределением *транс* : *цис* 1,4- и 4,1-структур концевых звеньев, обладающих различной акцепторной способностью.

В работах [1–5] проводилось изучение процесса комплексообразования растущих полимерных цепей или моделирующих их соединений с электронодонорами спектральными методами. Однако только в работах [3–6] были сделаны попытки наблюдать поведение этих систем при полимеризации.

Установлено, что присутствие мономера в системе олигодиениллитий (ОДЛ) – электронодонор (ЭД) в углеводородной среде в интервале  $-30 - +20^\circ$  приводит к повышению концентрации свободного ЭД на ~20% по сравнению с исходной системой [6].

Увеличение доли свободного ЭД в исследованных системах обусловлено возможным конкурентным комплексообразованием ОДЛ с ЭД и введенным мономером. Для системы олигодиметилбутадиениллитий – ТГФ (1 : 1) в углеводородной среде в присутствии 2,3-диметилбутадиена (ДМБ) отмечено уменьшение доли свободного ТГФ от 60 до 30% во времени, сопровождавшееся изменением ИК-характеристик концевого звена [5].

Эти эффекты невозможno объяснить одним только конкурентным комплексообразованием ТГФ и мономера с олигодиметилбутадиениллитием.

С целью выяснения причин, ответственных за отмеченные явления, в настоящей работе методами ИК- и ПМР-спектроскопии было изучено комплексообразование в системах ОДЛ – ЭД в момент введения мономера и в процессе полимеризации. Работа выполнена на примерах олигобутадиениллития (ОБЛ), олигоизопрениллития (ОИЛ) и их комплексов с ТГФ и дистилловым эфиром (ДЭЭ); в качестве мономеров использовали бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен и октадиен-2,4.

ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20 с использованием герметичных терmostатируемых кювет с окнами из KBr ( $d=100$  мкм) в интервале температур  $-30 - +20^\circ$ . Комплексы ОДЛ с ЭД и мономером готовили смешиванием их растворов, охлажденных до  $-78^\circ$  в цельнопаянных приборах, вакуумированных до  $\sim 10^{-4}$  Па, ПМР-спектры высокого разрешения сняты на приборе Брукер-270 НХ.

На специальной цельнопаянной высоковакуумной системе, включающей емкости с растворами ОДЛ, ЭД, мономера (известных концентраций) и трех капилляров, были проделаны следующие операции: 1) после разбивания магнитом перегородки, соединяющей ОДЛ с системой, небольшую порцию его отливали в капилляр; 2) при охлаждении до  $0^\circ$  смешивали ОДЛ с ЭД, отбирали порцию раствора во второй ка-

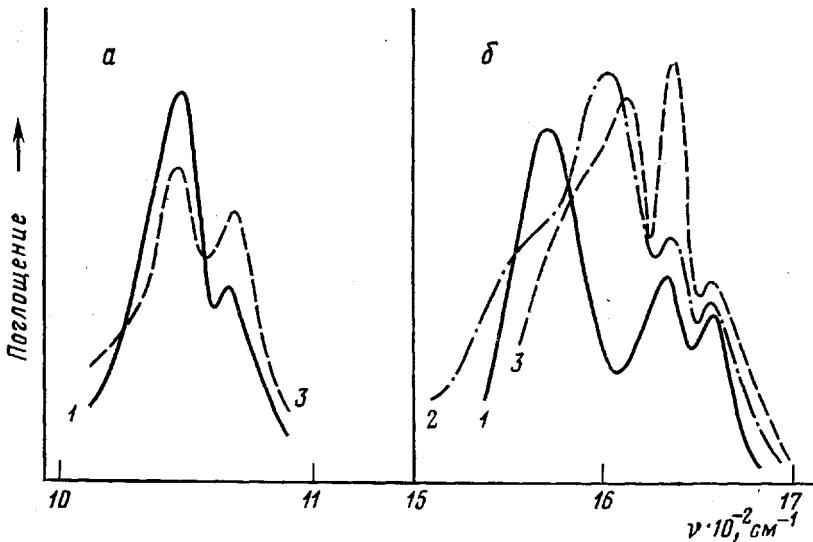


Рис. 1. ИК-спектры систем ОИЛ : ТГФ = 1 : 1 (1) и ОИЛ : изопрен = 1 : 1 : 4 в процессе полимеризации изопрена (2) и по окончании полимеризации (3) в области поглощения  $v_{\text{COC}}^a$  (а) и  $v_{\text{C=C}}$  (б). [ОИЛ] = 0,35 моль/л, средняя степень полимеризации ОИЛ  $\bar{P}$  = 8;  $T$  = -30°

пипляр; 3) при охлаждении вводили порцию мономера и после энергии и быстрого перемешивания отливали порцию раствора в третий капилляр. Все капилляры отпаивали и помещали в твердую углекислоту, где они находились вплоть до снятия спектров. Отношение площадей под соответствующими сигналами определяли по общепринятой методике взвешивания. Ввиду того что все сравнения проведены для отношения соответствующих площадей одного образца между собой к их общей сумме, такая методика позволила их характеризовать количественно.

Ниже приведены данные по отнесению полос, отвечающих валентным колебаниям связи  $v_{\text{C=C}}$  с концевого звена ОДЛ и связи  $v_{\text{COC}}^a$  эфирных групп ЭД в свободном и закомплексованном состояниях.

Соединение	ОБЛ	ОИЛ	ТГФ	дЭЗ
$v_{\text{C=C}}$ , $\text{см}^{-1}$				
в свободном состоянии	1602	1600	-	-
в закомплексованном состоянии	1570–1580		-	-
$v_{\text{COC}}^a$ , $\text{см}^{-1}$				
в свободном состоянии	-	-	1075	1125
в закомплексованном состоянии	-	-	1055	1095

На рис. 1 представлен ИК-спектр системы ОИЛ – ТГФ до и после введения мономера. Как в системе ОИЛ – ТГФ – изопрен, так и в системе ОИЛ – ТГФ – бутадиен в интервале -30 – +20° при соотношении компонентов 1 : 1 : 4 возрастает концентрация свободного ЭД на ~20% от исходной, что фиксируется по увеличению интенсивности полосы  $1075 \text{ см}^{-1}$ .

В процессе полимеризации полоса  $1570 \text{ см}^{-1}$  перераспределяется на две полосы, которые затем смещаются к высоким частотам, причем наиболее высокочастотная полоса находится при  $1610 \text{ см}^{-1}$ . Масштаб изменений зависит от количества введенного мономера (рис. 2).

Проведение полимеризации при температуре 0–5° до полного исчерпания мономера не приводит к регенерированию равновесной концентрации свободного ЭД, т. е. доля его остается увеличенной по сравнению с исходной системой ОИЛ – ЭД.

Многократная замена растворителя по окончании полимеризации не позволяет полностью освободиться от ТГФ; в связанном состоянии его доля соответствует комплексу состава  $(\text{ОИЛ})_4 \cdot \text{ТГФ}$  [4]. Поглощение  $v_{\text{C=C}}$  такого олигомера характеризуется полосами при  $1590$  и  $1610 \text{ см}^{-1}$  с более высокой интенсивностью последней (рис. 3). Когда та же самая

процедура проводится с комплексом ОИЛ — ТГФ = 1 : 1, количество оставшегося ТГФ также отвечает составу комплекса ОИЛ · ТГФ, но в спектре последнего присутствует только полоса 1590 см<sup>-1</sup>. Очевидно, полимеризация изопрена в присутствии эквимольных количеств ТГФ сопровождается изменением структуры концевого звена ОИЛ. Наличие двух полос (1590 и 1610 см<sup>-1</sup>) дает основание полагать, что концевое звено этого олигомера представлено двумя структурами, а именно 4,1- и 1,4-.

Аналогичные эксперименты были проведены и с ДЭЭ. Добавление мономера в соответствующую систему и его полимеризация приводит к

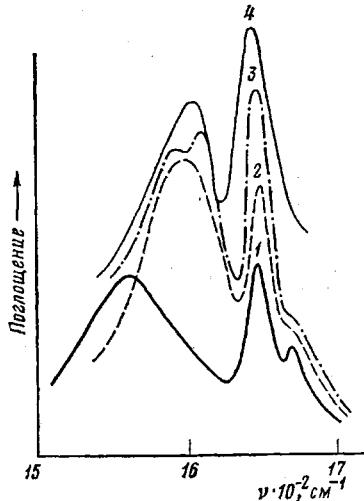


Рис. 2

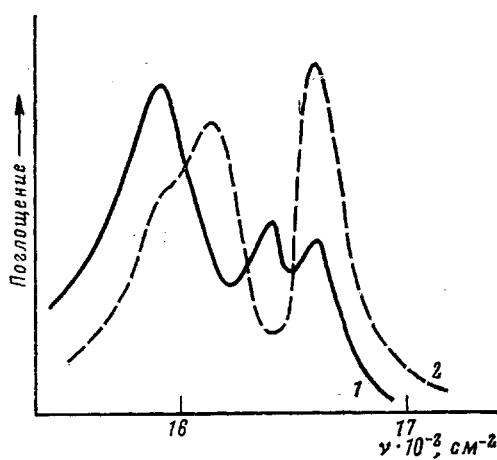


Рис. 3

увеличению концентрации свободного ДЭЭ на ~20—25% по сравнению с исходной системой. По окончании полимеризации концевое звено характеризуется полосой поглощения при 1590 см<sup>-1</sup> вместо 1580 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемые изменения в системе необратимы. Из смещения полосы  $\nu_{c=c}$  от 1580 к 1590 см<sup>-1</sup> следует, что первоначальный комплекс (ОИЛ)<sub>4</sub> · 2 ДЭЭ перешел в комплекс (ОИЛ)<sub>4</sub> · ДЭЭ.

В трехкомпонентных системах с менее реакционноспособными мономерами, а именно с 2,3-ДМБ и октадиеном-2,4, которые не полимеризуются при пониженных температурах, концентрация свободного эфира не изменяется по сравнению с исходной системой. При нагревании системы до 20° и выдерживании ее в течение 2 ч 2,3-ДМБ начинает полимеризоваться, что фиксируется появлением и ростом интенсивной полосы поглощения при 1634 см<sup>-1</sup>, отвечающей внутренним звеньям полидиметилбутадиена. Одновременно с полимеризацией происходит изменение концентрации свободного ЭД за счет изменения структуры концевого звена (рис. 4).

Поскольку ИК-спектроскопия не позволяет однозначно определить структуру концевого звена олигомерных продуктов диенов, синтезированных в присутствии ЭД, нами получены ПМР-спектры систем ОБЛ — ДЭЭ — бутадиен в момент введения мономера и в процессе его полимеризации.

Для интерпретации ПМР-спектров концевого звена ОБЛ было использовано отнесение химических сдвигов сигналов протонов в ПМР-спектрах неопентилаллития — аддукта трет-бутиллития и бутадиена в толуоле и ДЭЭ [7], значения которых приведены в табл. 1.

Смещение сигналов C<sub>1</sub> и C<sub>6</sub> в ПМР-спектрах ОБЛ в бензоле в присутствии ДЭЭ (как будет показано ниже и для ОИЛ) в слабое поле в отли-

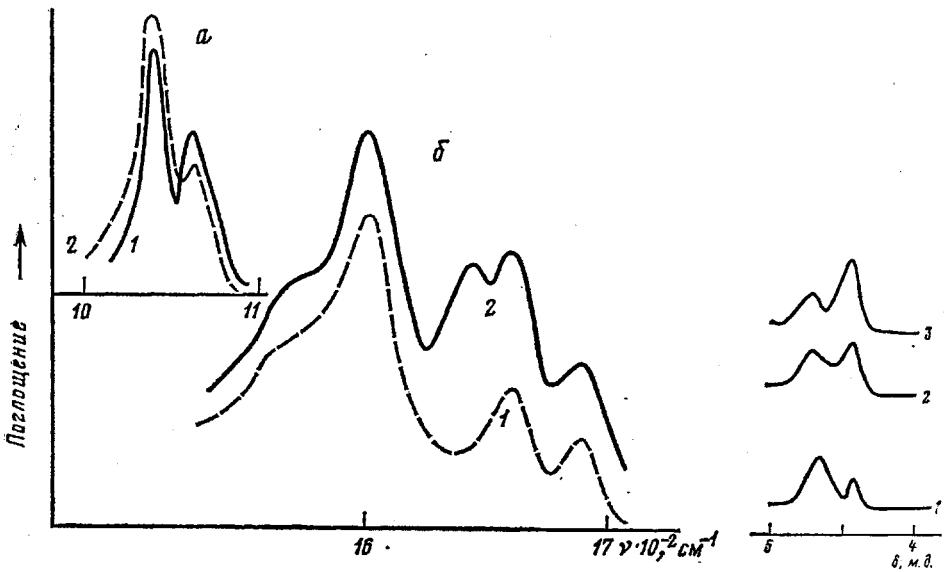


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры системы ОИЛ:ТГФ:ДМБ=1:1:4 при  $-30^{\circ}$  (1) и  $20^{\circ}$  (2) в области поглощения  $\nu_{\text{COC}}^a$  (а) и  $\nu_{\text{C=C}}$  (б)

Рис. 5. Изменения формы сигнала  $C_7$  в ПМР-спектрах системы ОБЛ:ДЭЭ=1:1 в процессе полимеризации бутадиена. [ОБЛ]=0,4 моль/л,  $T=20^{\circ}$ . Время, ч: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 4

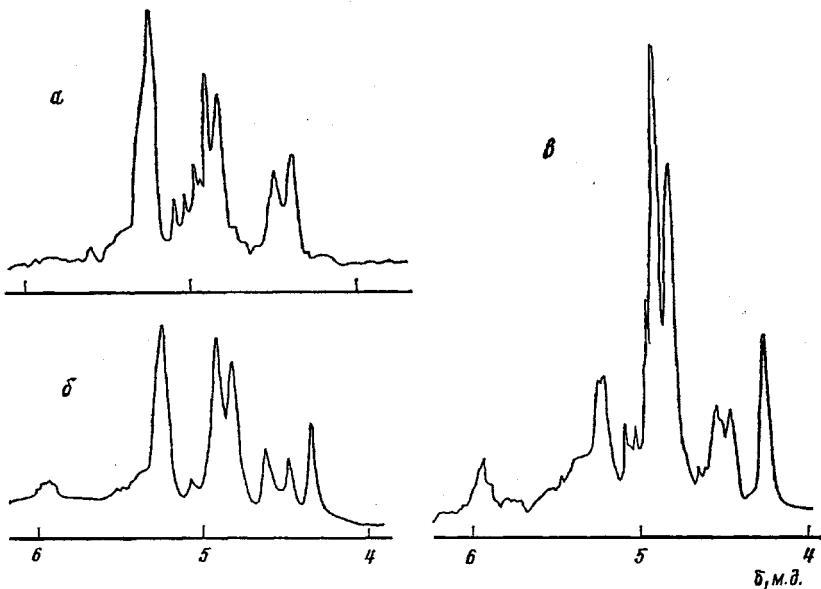


Рис. 5. Изменения формы сигнала  $C_7$  в ПМР-спектрах системы ОБЛ:ДЭЭ=1:1 в процессе полимеризации бутадиена. [ОБЛ]=0,4 моль/л,  $T=20^{\circ}$

чие от литературных данных объясняется возможным изменением структуры ассоциата ОБЛ при комплексообразовании его с ЭД.

На рис. 5 приведено изменение формы сигнала  $C_7$ -протона в системе ОБЛ – ДЭЭ – бутадиен (1:1:2) в момент введения мономера и в ходе его полимеризации. Известно, что концевое звено ОБЛ в углеводородной среде характеризуется структурой 1,4-(транс : цис)-3:1 [7–9]. В нашем случае отношение площадей сигналов, характеризующих отношение транс : цис-структур в концевом звене в комплексе с ДЭЭ (ОБЛ : ДЭЭ = 1:1), составляет 3:1. В указанных условиях полимеризация при  $20^{\circ}$  заканчивается в течение 4 ч. Рис. 5 показывает изменение формы сигнала

Таблица 1

Химические сдвиги сигналов протонов ОБЛ в ПМР-спектрах, полученных в присутствии ЭД

Соединение	Хим. сдвиг, м.д.			
	C <sub>γ</sub> -транс	C <sub>γ</sub> -цис	C <sub>β</sub> -транс	C <sub>β</sub> -цис
ОБЛ – ДЭЭ в бензоле	4,74	4,57	6,30	6,25
Неопентилаллитий в толуоле *	4,64	4,39	6,06	6,11
Неопентилаллитий в ДЭЭ *	4,06	3,89	5,97	6,08

\* Лит. данные [7].

Таблица 2

Структура концевого звена ОИЛ

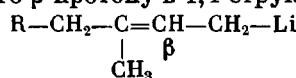
Система	Хим. сдвиг, м.д.					
	алифатические протоны			структура концевого звена (%)		
	γ-транс	γ-цис	1,4-β	4,1-транс	4,1-цис	1,4-
ОИЛ	4,48	4,37	5,58	48	42	10
ОИЛ + ДЭЭ	4,50 *	4,35	5,95	58	32	10
	4,60	–	–	–	–	–
	4,46	–	–	–	–	–
ОИЛ – ДЭЭ – изопрен	4,56	4,29	5,93	40	40	20
	4,46	–	–	–	–	–

\* Интенсивность сигнала невелика.

от C<sub>γ</sub>-протонов концевого звена. Если в начальный момент смещения компонентов системы отношение транс : цис-структур в концевом звене олигомера составляло 3 : 1 (вычислено из соотношения площадей C<sub>γ</sub>-сигналов, характеризующих долю цис- и транс-структур), то в процессе полимеризации это соотношение возрастает до 2 : 3.

Для лучшего разделения сигналов концевого звена в ПМР-спектрах ОИЛ был синтезирован присоединением эквимольных количеств изопрена к дейтерированному олигобутадиениллитию ОБЛ(D<sub>6</sub>) (средняя степень полимеризации 8) в отсутствие (рис. 6, а) и в присутствии ДЭЭ (рис. 6, в). Кроме того, к ОИЛ, синтезированному в отсутствие ДЭЭ, был добавлен ДЭЭ (ОИЛ : ДЭЭ = 1 : 1) (рис. 6, б).

Концевое звено ОИЛ в углеводородной среде, по данным работ [10, 11], представляет собой сумму транс- и цис-структур в соотношении 2 : 1. В нашем случае это соотношение составляет 1 : 1 (рис. 6, а). При добавлении к нему ДЭЭ происходит разделение сигнала C<sub>γ</sub>-протона транс-структуры концевого звена ОИЛ (4,48 м.д.) на два: 4,60 и 4,46 м.д. (рис. 6, б). Это можно объяснить либо частичной диссоциацией тетрамера ОИЛ в присутствии эквимольных количеств ДЭЭ, либо, что более вероятно, влиянием предконцевого звена на состояние концевого звена. В присутствии мономера (в процессе полимеризации) одновременно наблюдается смещение в сильное поле сигнала C<sub>γ</sub>-протона транс-структуры (4,60 → 4,56 м.д.) и C<sub>γ</sub>-протона цис-структуры (4,37 → 4,26 м.д.). Одновременно в области слабых полей происходит увеличение интенсивности сигнала 5,93 м.д., отвечающего β-протону в 1,4-структуре ОИЛ



В углеводородной среде сигнал H(C<sub>β</sub>) проявляется при 5,58 м.д. Добавление ДЭЭ и изопрена приводит к смещению сигнала H(C<sub>β</sub>) до

5,93 м.д. и к резкому сужению его. Расчет доли различных структур концевого звена ОИЛ исходя из соотношения площадей  $\text{H}_\gamma$ -сигналов *транс* — *цис* — 4,1-структуры и  $\beta$ -сигнала 1,4-структуры приведен в табл. 2.

Как показывают приведенные в ней величины, присоединение изопропена к ОИЛ в присутствии ДЭЭ приводит к обогащению концевого звена 1,4-структурой по сравнению с ОИЛ, полученным в углеводородной среде.

Из изложенных результатов следует, что изменение структуры концевого звена полидиениллитиевых цепей влияет на их акцепторную способность по отношению к электронодонорам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Згонник В. Н., Калниньш К. К., Цветанов Х. Б., Николаев Н. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 900.
2. Басова Р. В., Козлова Н. В., Гантмахер А. Р. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1234.
3. Garton A., Chaplin R. P., Bywater S. Europ. Polymer J., 1976, v. 12, № 10, p. 697.
4. Давидян А. А., Згонник В. Н., Калниньш К. К., Николаев Н. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1726.
5. Смирнова Н. В., Згонник В. Н., Калниньш К. К., Николаев Н. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2234.
6. Sergutin V., Zgonnik V. Makromolek. Chem., 1978, v. 179, № 12, p. 2997.
7. Glaze W. H., Hanicak I. E., Chaudhuri J., Moore A. L., Duncan D. P. J. Ogran. Chem., 1973, v. 51, p. 13.
8. Bywater S., Worsfold D. J., Hollinworth C. Macromolecules, 1972, v. 5, № 4, p. 389.
9. Morton M., Sanderson R. D., Sakata R., Falvo L. A. Macromolecules, 1973, v. 6, № 2, p. 185.
10. Chué F., Worsfold D. J., Bywater S. Macromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 509.
11. Brownstien S., Bywater S., Worsfold D. J. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 715.
12. Yuku H., Okamoto I. J. Polymer Sci., 1971, v. 9, № 5, p. 1247.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23.X.1981

#### STUDY OF THE PROCESS OF COMPLEX FORMATION OF POLYDIENYL LITHIUM CHAINS WITH ELECTRON DONORS IN THE PRESENCE OF THE MONOMER IN THE HYDROCARBON MEDIUM

Zgonnik V. N., Davidyan A. A., Nikolaev N. I.,  
Dotinskaya E. R.

#### Summary

The process of complex formation in tricomponent systems: oligodiaryl lithium — electron donor (ED) — diene has been studied. During the polymerization of butadiene and isoprene on the complex of corresponding oligodiaryl lithium with ED the fraction of free ED is 10-20% lesser comparing with the system without the polymerized monomer. Simultaneously the change of both IR- and ESR-spectra of the end unit is observed. In the oligobutadienyl lithium — diethyl ether (1 : 1) system the ratio of *cis* : *trans*-structures in the end unit during the polymerization of butadiene is increased from 1 : 3 up to 3 : 2. In the oligoisoprenyl lithium — diethyl ether (1 : 1) system besides some redistribution of the *cis* : *trans* ratio the fraction of 1,4-structure is increased twice at the expence of 4,1-structure. The relation of the change of free ED in this conditions with the redistribution of *cis* : *trans* and 1,4 : 4,1-structures of end units with various acceptor capacity is concluded.