

УДК 541(64+127):547.253.4

## О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЛИГОБУТАДИЕНИЛЛИТИЯ С *втор*-ЛИТИЙАЛКАНОМ

*Барзыкина Р. А., Касумова Л. Т., Лодыгина В. П.,  
Эстрин Я. И.*

Кинетика взаимодействия олигобутадиениллития с 2-литийгексаном в среде гептана изучена калориметрически и методом ГЖХ при 31–63°. Найдено, что начальные скорости реакции линейно зависят от квадрата концентрации олигобутадиениллития и слабо меняются при изменении концентрации 2-литийгексана. Для стехиометрического соотношения реагентов кинетические кривые тепловыделения подчиняются закону второго порядка. Найдены суммарный тепловой эффект реакции, эффективные константы скорости второго порядка и эффективная энергия активации. ИК-спектроскопически показано, что имеет место металлизование олигобутадиениллития с образованием как 1,1-, так и 1,4-дилитийевых производных. Наряду с реакцией металлизации в системе протекают побочные реакции, в частности элиминирование. Обсуждается вероятный механизм реакций в изучаемой системе.

При изучении реакции взаимодействия литийалканов с полибутадиеном или полибутадиениллитием было показано, что в углеводородной среде реакция протекает достаточно интенсивно лишь при повышенных температурах (70–120°), причем *втор*-бутиллитий оказался намного активнее *н*-бутиллития [1–3]. В присутствии электронодоноров N,N'-тетраметилэтилендиамина или алcoxидов металлов [4, 5] эта реакция значительно ускоряется и может наблюдаться при более низких температурах, а именно при 50–70°. Данные по кинетике термолиза полибутадиениллития [6, 7] также получены в довольно жестких условиях при температурах 80–120°. В нашей предыдущей работе [8] показано, что *втор*-литийалкан – 2-литийгексан (ГЛ) довольно энергично металлизирует олигобутадиениллитий (ОБЛ) при умеренных температурах (30–40°) в среде гептана при концентрациях реагентов 0,1–2 моль/л. В тех же условиях ГЛ практически не взаимодействует с «мертвым» олигомером.

В данной работе сделана попытка более подробного изучения кинетики и механизма взаимодействия ГЛ с ОБЛ в гептане с использованием калориметрии, ГЖХ и ИК-спектроскопии.

Растворитель и бутадиен очищали ректификацией над СаН<sub>2</sub> с последующей обработкой ГЛ и переконденсацией на высоковакуумной установке, дозировали в реакционные сосуды переконденсацией в вакууме.

2-Хлоргексан получали гидрохлорированием гексена-1 с последующей ректификацией в вакууме над безводным Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, т. кип. 60,5°/12 кПа.

2-Гексилилитий синтезировали взаимодействием 2-хлоргексана со сплавом Li–Na (2% натрия) в среде гептана при 20–22° в атмосфере аргона. Полученный раствор отделяли от осадка LiCl и непрореагированного лития, переносили в токе аргона в сосуд для хранения жидкости в инертной атмосфере, хранили при ~0°. Дозировку раствора ГЛ проводили шприцем в токе аргона.

ОБЛ получали взаимодействием бутадиена с ГЛ (при мольном соотношении (5 : 1) в гептане при 20° в течение 1 сут.

Калориметрические измерения проводили на калориметре типа ДАК в запаянных стеклянных ампулах.

Для измерений методом ГЖХ реакционную смесь помещали в стеклянный сосуд, снабженный штуцером с самозатягивающейся перегородкой, который отпаивали от вакуумной установки после заполнения аргоном до давления, превышающего атмосферное. Соотношение объемов газовой и жидкой фаз составляло ~30%. Сосуд помещали в терmostатируемую баню, реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой. Периодически отбирали обогреваемым шприцем пробы газовой фазы и

Таблица 1

Кинетические параметры взаимодействия ОБЛ с ГЛ по калориметрическим данным

Опыт, №	T°	[ОБЛ] <sub>0</sub>	[ГЛ] <sub>0</sub>	$(\frac{dQ}{dt}) \cdot 10^3$ , Дж/л·с	$w_0 \cdot 10^5$ , моль/л·с	$k_0 \cdot 10^4$	$k_{\text{набл}} \cdot 10^4$	$Q_m$ , кДж/моль
		моль/л	л/моль·с			л/моль·с	л/моль·с	
1	31	0,24	0,24	1,1	0,59	0,99	0,76	-
2	31	0,50	0,50	0,54	2,9	1,2	0,62	-
3	31	0,50	0,25	0,25	1,3	-	-	-
4	31	0,49	0,98	0,13	0,71	-	-	-
5	44	0,20	0,20	0,16	0,85	2,1	2,4	88,4
6	44	0,50	0,50	0,75	4,0	1,6	1,8	92,6
7	44	0,47	0,94	0,84	4,4	-	-	93,9
8	44	0,44	0,22	0,50	2,7	-	-	111,0
9	44	0,85	0,43	1,9	10	-	-	165,5
10	63,5	0,23	0,23	0,67	3,6	7,0	11	97,6
11	63,5	0,46	0,46	2,1	11	5,2	7,7	90,5
12	63,5	0,43	0,86	1,8	9,3	-	-	125,3
13	63,5	0,44	0,22	0,96	5,1	-	-	83,4
14	63,5	0,46	-	$2,1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
15	63,5	-	0,46	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-

анализировали их на хроматографе «Хром-41» (колонка 3,7 м, диаметр 3 мм, насадка — ПЭО на сферохроме, детектор ДИП). Калибровку проводили, помещая в реакционный сосуд растворы гексана в гептане известной концентрации. Количество непрореагировавшего ГЛ по окончании кинетических измерений определяли по разности между концентрациями гексана в растворе до и после гидролиза реакционной смеси.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20, растворителем служил четыреххлористый углерод, толщина кюветы 2,68 мм. Для снятия спектров без растворителя олигобутадиен наносили тонкой пленкой на стекло, между стеклами помещали прокладку толщиной 0,01 мм.

При калориметрическом изучении взаимодействия ГЛ с ОБД обнаружено, что реакция экзотермична (кинетические кривые тепловыделения представлены на рис. 1). Предварительно было показано, что скорость тепловыделения при 63° для растворов ГЛ и ОБЛ по отдельности при тех же концентрациях соответственно в ~100 и 1000 раз ниже, чем в смеси (табл. 1), т. е. наблюдаемый экзотермический эффект не связан с процессами разложения этих реагентов, а отражает кинетику их взаимодействия. Обработка кривых тепловыделения в координатах второго порядка приводит к удовлетворительному спрямлению кинетических кривых до степени превращения ~90% для стехиометрического соотношения ГЛ и ОБЛ (рис. 2). Если принять, что тепловыделение связано только с реакцией металлизации, то тепловой эффект реакции  $Q_m = 92 \pm 2$  кДж/моль. Значения эффективных констант скорости реакции второго порядка, рассчитанные по наклону прямых рис. 2 и по начальным скоростям с учетом найденной величины  $Q_m$ , довольно неплохо согласуются между собой (табл. 1). В то же время кинетические кривые для нестехиометрического соотношения реагентов не удается спрямить в координатах реакции второго порядка. Более того, суммарный тепловой эффект реакции в этом случае существенно отличается от приведенного выше значения и оказывается весьма непостоянной величиной в зависимости от избытка или недостатка ГЛ по сравнению со стехиометрией.

Интересно отметить, что начальные скорости реакции линейно зависят от  $[ОБЛ]^2$ , в то время как зависимость от  $[ГЛ]$  при постоянной концентрации ОБЛ выражена весьма слабо (рис. 3). Все это свидетельствует о том, что взаимодействие ГЛ с ОБЛ протекает по довольно сложному механизму, для выяснения которого необходимы дополнительные исследования.

Более подробная информация о характере изучаемого процесса была получена при исследовании летучих продуктов методом ГЖХ. На рис. 4 приведены кинетические кривые выделения гексана в ходе реакции. Значения начальной скорости выделения гексана неплохо согласуются с величинами, полученными калориметрическим методом (табл. 2), что

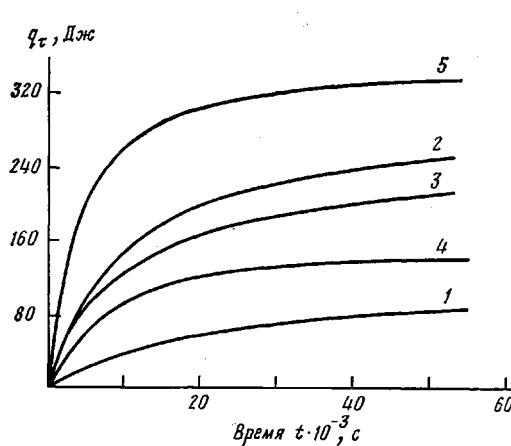


Рис. 1

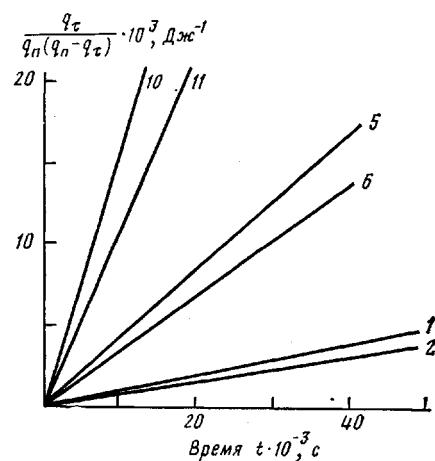


Рис. 2

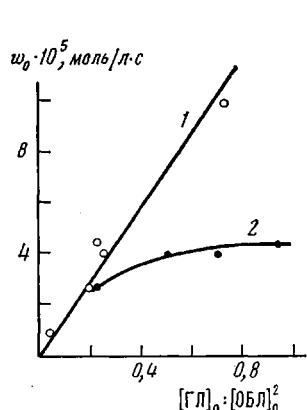


Рис. 3

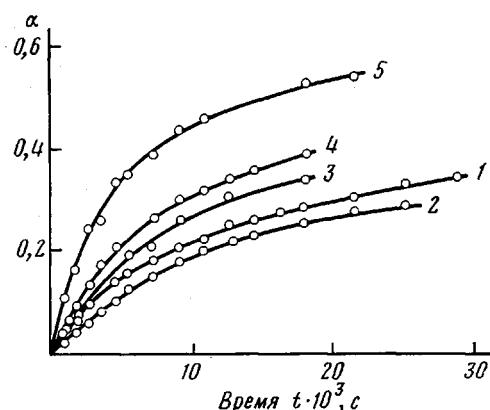


Рис. 4

Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения при взаимодействии ОБЛ с ГЛ при  $44^\circ$ . Номера кривых соответствуют номерам опытов табл. 1.  $q_t$  — тепло, выделившееся к моменту времени  $t$

Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых тепловыделения при взаимодействии ОБЛ с ГЛ. Номера анаморфоз соответствуют номерам опытов табл. 1.  $q_a$  — полное количество тепла ( $\lim q_t$  при  $t \rightarrow \infty$ )

Рис. 3. Зависимости величин начальных скоростей реакции от  $[ОБЛ]_0^2$  (1) и  $[ГЛ]_0$  (2) при  $44^\circ$

Рис. 4. Зависимость накопления гексана (в мольных долях от  $[ГЛ]_0$ ) от времени в ходе взаимодействия ОБЛ с ГЛ. Номера кривых соответствуют номерам табл. 2

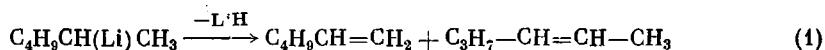
свидетельствует о преимущественном протекании реакции металлирования, по крайней мере на начальной стадии процесса. В то же время из рис. 4 видно, что рост концентрации гексана резко замедляется задолго до достижения расчетной величины (исходя из количества загруженного ГЛ). Количество гексана, определенное после гидролиза реакционной смеси, также существенно ниже расчетного, за исключением опыта 2 при двойном избытке ГЛ. По-видимому, ГЛ расходуется не только в реакции металлирования, но и в каких-то других реакциях.

Известно, что термическое разложение литийорганических соединений, в том числе диспропорционирование аллиллитиевых производных [6, 7, 9] и металлирование полибутида лития алканами [4, 5], сопровождается реакцией элиминирования гидрида лития с образованием связей C=C. Было найдено, что в газовой фазе после разложения реакционной смеси спиртом содержится водород (в опыте, соответствующем кривой 1 на рис. 4, количество водорода  $\sim 23,5\%$  от исходной концентрации ГЛ), что свидетельствует об образовании гидрида лития в изучаемой системе.

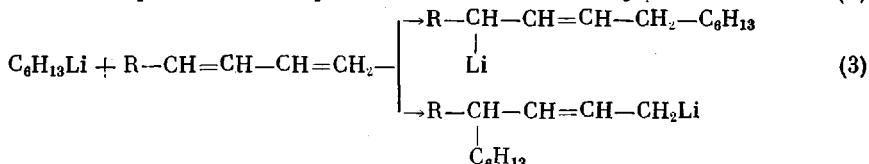
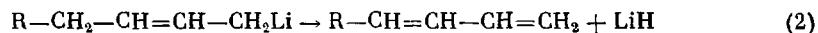
*Таблица 2*

Опыт, №	T°	[ОБЛ] <sub>0</sub>	[ГЛ] <sub>0</sub>	[Гексан]: [ГЛ] <sub>0</sub> , % после обрыва	[LiH]: [ГЛ] <sub>0</sub> , %	$w_0 \cdot 10^6$ , моль/л·с
		МОЛЬ/Л	МОЛЬ/Л			
1	32	0,58	0,58	67	23,5	2,0
2	32	0,50	1,0	99	—	2,3
3	32	0,52	0,26	69	—	1,5
4	44	0,28	0,28	74	—	1,5
5	44	0,57	0,57	—	—	6,3

Учитывая большую скорость разложения ГЛ по сравнению с ОБЛ (по калориметрическим данным), можно было бы ожидать, что основным побочным процессом является распад ГЛ по схеме



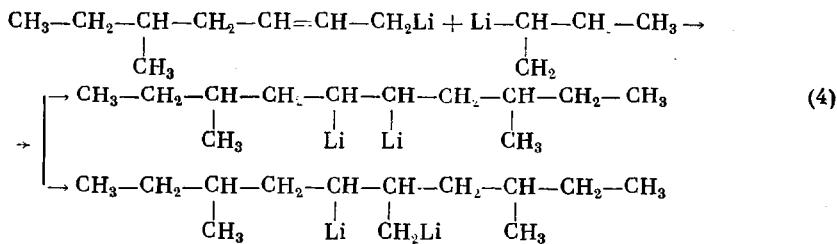
Действительно, при разложении раствора ГЛ в тех же условиях, что и при взаимодействии его с ОБЛ, наблюдается образование смеси гексенов. Однако при взаимодействии ГЛ с ОБЛ образования заметного количества гексенов не обнаружено. Описанные факты согласуются со схемой, аналогичной, предложенной в работе [9].



(кроме продуктов 1,4- и 4,1-присоединения в реакции (3), возможно, конечно, образование продуктов 1,2- и 3,4-присоединения).

Нельзя исключить полностью и присоединение ОБЛ к сопряженной диеновой группе, однако, учитывая намного большую реакционную способность вторичных литийалканов по отношению к диенам [10] по сравнению с ОБЛ, вкладом этой реакции можно пренебречь.

Для описания побочных реакций, приводящих к дополнительному расходу ГЛ, реакций (2) и (3) недостаточно. Так, в опыте 1 (рис. 4, табл. 2) концентрация гексана после гидролиза реакционной смеси составляет 67% от исходной концентрации ГЛ, в то время как количество гидрида лития соответствует ~23,5%. Следовательно, ~10% ГЛ израсходовалось по другому пути. В работе [2] при изучении взаимодействия бутадиента с избытком *втор*-бутиллития в продуктах гидролиза наряду с ненасыщенными углеводородами обнаружены паравиновые углеводороды, изомеры додекана — 3,8-диметилдекан и 3,4,7-триметилнонан в количестве 11–30 мол.%. Эти углеводороды образуются, очевидно, вследствие присоединения литийалкана по двойной связи аллиллитиевого производного



Аналогичные реакции в нашем случае могут приводить к дополнительному расходу ГЛ. Таким образом, совокупностью реакций по схемам

(2)–(4) можно объяснить заниженную по сравнению с расчетной концентрацию гексана после гидролиза реакционной смеси и отсутствие гексенов в продуктах реакции.

Возникает, однако, вопрос, почему в смеси с ГЛ более стабильный ОБЛ разлагается в первую очередь. Хорошо известно, что ОБЛ как и литийалкан, в том числе, очевидно, и ГЛ, образует в растворах ассоциаты [10, 11]. Было показано, кроме того, что в смесях олигодиениллития с литийалканами образуются гетероассоциаты [12], отличающиеся по реакционной способности от гомоассоциатов. Можно предположить, что металлизование и элиминирование ГЛ протекают мономолекулярно «внутри» гетероассоциата, причем элиминирование с образованием сопря-

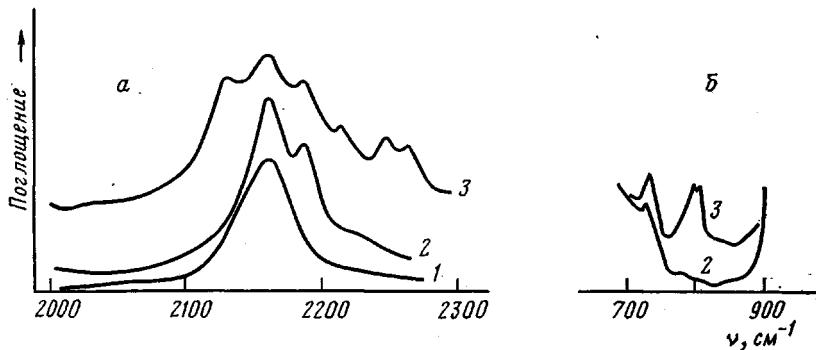
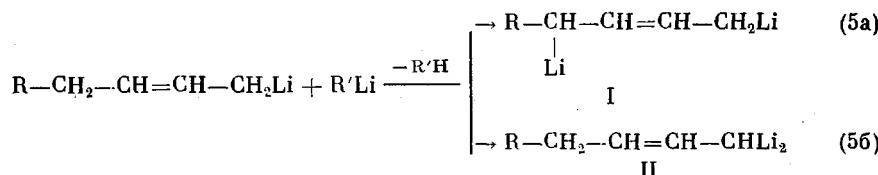


Рис. 5. ИК-спектры дейтерированных продуктов в  $\text{CCl}_4$  (а) и в массе (б): 1 – 2D-гексан; 2 – дейтерированный ОБЛ; 3 – дейтерированный продукт взаимодействия ОБЛ с ГЛ (42 ч, 32°)

женной диеновой группировки термодинамически более выгодно, что и определяет направление этого процесса. Известно к тому же, что стабильность ОБЛ, как и других литийорганических соединений, значительно ниже в присутствии электронодоноров, чем в углеводородной среде. В данном случае литийалкан можно рассматривать как электронодонор по отношению к ОБЛ. Сложный характер кинетических зависимостей изучаемого процесса также может быть следствием того, что реакция протекает через гетероассоциаты.

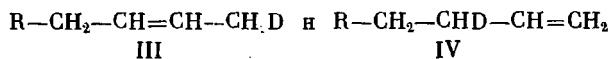
Представляет интерес также вопрос о направлении реакции металлизации. Авторы работы [2] предполагают, что при металлизации литий становится либо в положение 1, либо в положение 3, однако в работе [3] однозначно установлено, что образующееся при большом избытке *n*-бутиллития трилитиевое производное имеет структуру  $\text{R}-\text{CHLi}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHLi}_2$ , т. е. замещение происходит только в аллильное положение относительно локализованной связи 2,3-С=С. Остается неясным, в каком положении происходит замещение при образовании дилитиевого производного, т. е. образуется ли преимущественно 1,1- или 1,4-дилитиолигобутадиен, либо оба направления реакции более или менее равнозначны



Для выяснения этого вопроса были изучены ИК-спектры продуктов взаимодействия  $\text{D}_2\text{O}$  с ОБЛ до и после металлизации, а для отнесения полос снят ИК-спектр 2-D-гексана, полученного взаимодействием ГЛ с  $\text{D}_2\text{O}$ . Спектры приведены на рис. 5.

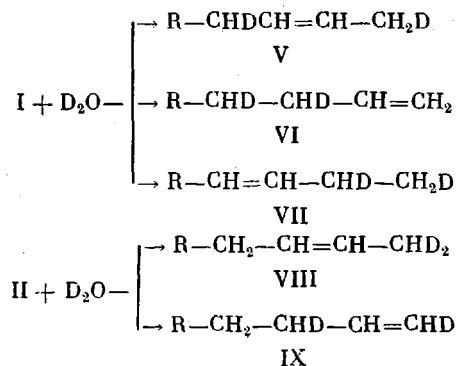
В случае 2-D-гексана (рис. 5, а, кривая 1) в области валентных колебаний С–D появляется одна полоса ( $\nu=2160 \text{ cm}^{-1}$ ), связанная с поглощением –CHD-группы.

Взаимодействие ОБЛ с D<sub>2</sub>O может дать два соединения (соответствующие 1,4- и 1,2-присоединению)



ИК-спектр продуктов этой реакции в области валентных колебаний C—D имеет две полосы (рис. 5, а, кривая 2). Полоса при 2160 см<sup>-1</sup> соответствует поглощению CHD-группы (ср. со спектром рис. 5, а, кривая 1) [13], а полоса при 2190 см<sup>-1</sup> относится к CH<sub>2</sub>D-группе [14]. Таким образом, при гидролизе ОБЛ водород присоединяется как в положение 1, так и в положение 3.

При взаимодействии соединений I и II с D<sub>2</sub>O возможно образование следующих производных:



В продуктах V, VI и VII не появляется дейтеросодержащих фрагментов, отличных от —CHD и —CH<sub>2</sub>D. Следовательно, при протекании реакции металлирования только в положение 4 в спектре продуктов гидролиза не должны появляться дополнительные полосы поглощения по сравнению с исходным спектром, представленным на рис. 5, а и б (кривые 2).

Однако в спектре олигомера, полученного в результате взаимодействия ОБЛ с ГЛ с последующим обрывом D<sub>2</sub>O, наблюдается появление новых полос (рис. 5, а, кривая 3). В области поглощения валентных колебаний C—D это 2125, 2217, 2248 и 2265 см<sup>-1</sup>. Полосы 2125 и 2217 см<sup>-1</sup> относятся к анти- и симметричному колебаниям группы —CHD<sub>2</sub> (продукт VIII) [13, 15]. Появление в спектре дублета 792–800 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии атома дейтерия во фрагменте, содержащем двойную связь. Это поглощение не может быть связано со звенями 1,4-*цис* и 1,4-*транс*, что следует из результатов работ [15, 16], и, по-видимому, относится к неплоским деформационным колебаниям группы =CHD (продукт IX). Вероятное объяснение дублетности – возможность *цис*-, *транс*-изомерии атомов водорода относительно двойной связи. Дополнительные полосы поглощения в области валентных колебаний C—D (2100–2300 см<sup>-1</sup>) при 2248 и 2265 см<sup>-1</sup> также, по-видимому, соответствуют колебаниям *цис*- и *транс*-изомеров группы =CHD.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют однозначно утверждать, что имеет место металлирование в положение 1. Возможность протекания параллельной реакции металлирования в положение 4 (если исходить из имеющихся данных) не столь очевидна, особенно если учесть, что в работе [2] при взаимодействии избытка *втор*-бутиллития с бутадиеном с последующим обрывом D<sub>2</sub>O обнаружены лишь продукты типа VIII и IX. Однако если металлирование происходит исключительно в положение 1, то в ходе процесса концентрация —CH<sub>2</sub>D-групп должна снижаться в значительно большей степени, чем —CHD-групп вследствие исчезновения продуктов III и IV и образования продукта IX. В этом случае отношение оптических плотностей при 2160 и 2190 см<sup>-1</sup> должно существенно возрастать с глубиной превращения. В действительности же это отношение имеет тенденцию к уменьшению в ходе процесса, что свидетельствует

в пользу протекания реакции (5а) с образованием при обработке D<sub>2</sub>O преимущественно продуктов V и VII.

Таким образом, взаимодействие втор-литийалкана с ОБЛ даже в мягких условиях имеет довольно сложный характер и наряду с основной реакцией металлирования включает побочные процессы, в частности элиминирование гидрида лития с последующим присоединением литийалкана к изолированной двойной связи ОБЛ. Оба возможных направления реакции металлирования, по-видимому, реализуются одновременно. Можно предположить, что реакции, происходящие в системе литийалкан — ОБЛ, протекают через стадию образования гетероассоциатов. Второй порядок реакции по ОБЛ указывает на то, что вклад этих процессов может быть заметным в случае полимеризации при высоких концентрациях активных центров, которые используются обычно при синтезе олигомеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Minoura I., Shiina K., Harada H. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 3, p. 559.
2. Naylor F. E., Hsieh H. L., Randall J. C. Macromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 486.
3. Halasa A. F., Mochel V. D., Fraenkel G. F. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 19.
4. Tate D. P., Halasa A. F., Webb F. J., Koch R. W., Oberster A. E. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 1, p. 139.
5. Halasa A. F., Mitchell G. B., Stayer M., Tate D. P., Oberster A. E., Koch R. W. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, № 2, p. 497.
6. Kern W. J., Anderson J. N., Adams H. E., Bonton T. C., Bethea T. W. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 12, p. 3123.
7. Anderson J. N., Kern W. J., Bethea T. W., Adams H. E. J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 12, p. 3133.
8. Барзыкина Р. А., Касумова Л. Т., Эстрин Я. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 643.
9. Antkowiak T. A. Polymer Preprints, 1972, v. 12, № 2, p. 393.
10. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971. 669 с.
11. Wywater S., Worsfold D. J. J. Organomet. Chem., 1967, v. 10, № 1, p. 1.
12. Згонник В. Н. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Л.: ИВС, АН СССР, 1982. 366 с.
13. Tasumi T., Shimanouchi T., Kenjo H., Iheda S. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 5, p. 1011.
14. Tadokoro H., Kitazawa T., Nozakura Sh., Murahochi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 34, № 6, p. 1209.
15. Golub M. A., Shipman J. J. Spectrochim. Acta, 1964, v. 20, № 5, p. 701.
16. Golub M. A., Shipman J. J. Spectrochim. Acta, 1960, v. 16, № 7, p. 1165.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4.I.1983

## ON KINETICS AND MECHANISM OF INTERACTION OF LITHIUM OLIGOBUTADIENYL WITH *sec*-LITNIUM ALKANE

*Barzykina R. A., Kasumova L. T., Lodygina V. P., Estrin Ya. I.*

### Summary

Kinetics of interaction of lithium oligobutadienyl (LOB) with 2-lithium hexane (LH) in heptane medium has been studied by calorimetry and GLC at 31-63°. The initial rates of the reaction are found to depend linearly on the square of LOB concentration and to change slightly with the change of LH concentration. For stoichiometric ratio of reagents the kinetic curves of heat release obey the second order law. The total heat effect of the reaction, effective rate constants of the second order and effective activation energy have been found. Metallation of LOB with formation of 1,1- and 1,4-dilithium derivatives has been shown by IR-spectroscopy. Besides metallation the side reactions proceed, particularly elimination. The possible mechanism of all these reactions is discussed.