

УДК 541(64+127):547(253.4+315.2)

**КИНЕТИЧЕСКИЙ СТЕРЕОКОНТРОЛЬ РЕАКЦИИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИЕНОВ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

Долинская Э. Р., Мартина Е. Ю., Ерусалимский Г. Б.,
Кормер В. А.

В рамках развивающихся в работах [1–6] представлений формирование микроструктуры полидиенов, образующихся в процессах ионно-координационной полимеризации, определяется следующими факторами: кинетическим стереоконтролем в актах роста полимерных цепей; относительной термодинамической стабильностью анти- и синконфигураций активных центров; величиной отношения $v_p/v_{изо}$ (v_p , $v_{изо}$ – скорости роста и изомеризации первоначальной формы активных центров соответственно); относительной реакционной способностью изомерных форм активных центров; бифункциональностью активного концевого звена, обуславливающей возможность атаки молекул мономера как α -, так и γ -углеродными атомами активного центра.

В тех случаях, когда значение $v_p/v_{изо}$ достаточно велико, вклад первого из перечисленных факторов становится особенно важным.

В настоящей работе впервые удалось получить прямую экспериментальную информацию о кинетическом стереоконтроле, осуществляющемся при полимеризации диолефинов под влиянием литийорганических соединений (ЛОС) в средах различной сольватирующей способности.

Изучали взаимодействие 1,1,4,4-тетрадейтеро-1,3-диенов – бутадиена, изопрена, 2-этилбутадиена, 2-изопропилбутадиена, 2-трет-бутилбутадиена с передейтероизопропиллитием, а также с передейтероолигобутаденииллитием (ОБЛ) в толуоле и ТГФ. Исходная концентрация ЛОС составляла 0,20 моль/л. 1,3-Диены были взяты в отношении диен : ЛОС, равном 0,8 в случае передейтероизопропиллития и 2 в случае ОБЛ. Температуры проведения реакций выбирали так, чтобы образование литийалкенилов протекало быстро, а изменение их первоначальной структуры происходило бы достаточно медленно (табл. 1 и 2).

ОБЛ синтезировали олигомеризацией передейтеробутадиена (содержание дейтерия 99,5%) при концентрации 0,8–1,0 моль/л в гексане под влиянием *втор*-бутиллития (0,1 моль/л). По данным ПМР спектров, олигомер в среднем состоял из 8 мономерных звеньев и не содержал примесей исходного инициатора.

1,1,4,4-Тетрадейтеро-1,3-диены (содержание дейтерия 99,8%) получали термическим разложением дейтерированных сульфонов соответствующих диолефинов аналогично работе [7].

Пердейтероизопропиллитий и *втор*-бутиллитий синтезировали в гексане из передейтероизопропилхлорида (содержание дейтерия 99,8%) и *втор*-бутилхлорида соответственно.

Все синтезы и операции по заполнению ампул для съемки спектров проводили в цельнапаянной высоковакуумной системе ($2 \cdot 10^{-3}$ Па).

Спектры ЯМР ^1H растворов исследованных соединений в толуоле- d_8 и ТГФ- d_8 снимали во времени, начиная с момента смешения реагентов, с использованием прибора «Брукнер-НХ-270» на рабочей частоте 270 МГц. Значения хим. сдвигов сигналов в спектрах даны относительно тетраметилсилана.

Конечными продуктами исследуемой реакции являются литийалкенилы, в которых диеновое концевое звено имеет 4,1-строение

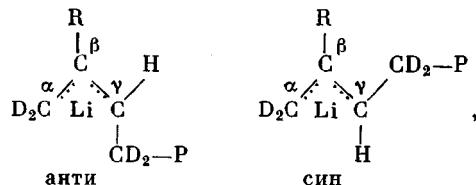


Таблица 1

**Параметры спектров ЯМР ^1H и изомерный состав аддуктов,
синтезированных в толуоле при 0 (I, II) и 20° (III–V)**

Аддукты	Изомеры	δH^γ , м.д.	Изомерный состав, %	
			начальный	конечный *
I	Анти	4,55	30	30
	Син	4,70	70	70
II	Анти	4,41	98	45
	Син	4,60	2	55
III	Анти	4,47	83	60
	Син	4,58	17	40
IV	Анти	4,46	100	85
	Син	4,80	—	15
V	Анти	4,55	100	100
	Син	—	—	—

* Через 2 ч после начала реакции.

Таблица 2

**Параметры спектров ЯМР ^1H и изомерный состав аддуктов,
синтезированных в ТГФ при –70 (I, II), –65 (III) и 20° (IV, V)**

Аддукты	Изомеры	δH^γ , м.д.	Изомерный состав, %	
			начальный	конечный *
I	Анти	3,37	70	75
	Син	3,66	30	25
II	Анти	3,25	5	30
	Син	3,33	95	70
III	Анти	3,33	5	40
	Син	3,40	95	60
IV	Анти	3,40	—	20
	Син	3,43	100	80
V	Анти	3,50	100	100
	Син	—	—	—

* Через 1 ч после начала реакции.

где R=H(I), CH₃(II), C₂H₅(III), изо-C₃H₇(IV), трет-C₄H₉(V); P=C₃D₇ или полимерная цепь.

Доля анти- и синизомеров в толуоле составляет 99%, а в ТГФ не менее 80–85%.

Отнесение сигналов H' к анти- и синформам аддукта I (P=C₃D₇), образованного из 1,1,4,4-тетрадейтеробутадиена в толуоле, можно считать однозначным, так как они имеют форму дублетов с KCCB 9 (4,55 м. д.) и 15 Гц (4,70 м. д.) соответственно. Такое отнесение, которое в случае изопренового аддукта II согласуется с принятым в работе [8], составило основу для анализа спектров других литийалкенилов. Из работы [9] следует, что относительное расположение этих сигналов в ТГФ сохраняется таким же, как в неполярном растворителе.

В толуоле наиболее яркий результат получен для аддукта II, который в начальный момент регистрации спектра на 98% состоит из антиструктур (табл. 1), а затем постепенно изомеризуется (рис. 1) в синструктуру. Через 2 ч доли этой формы аддукта достигает 55%. Равновесное со-

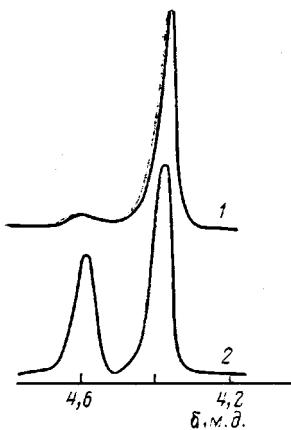


Рис. 1

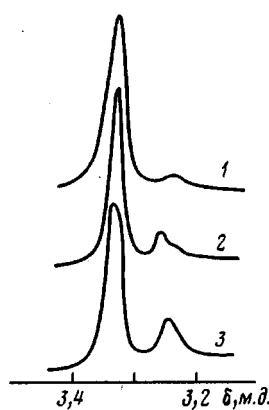


Рис. 2

Рис. 1. Область H' сигнала ЯМР ^1H спектра аддукта пердейтероизопропиллития с изопреном- d_4 , полученного в толуоле- d_8 при 0° через 2 (1) и 25 мин (2) после начала реакции

Рис. 2. Область H' сигнала ЯМР ^1H спектра аддукта пердейтероизопропиллития с изопреном- d_4 , полученного в ТГФ- d_8 при -70° через 2 (1), 10 (2) и 60 мин (3) после начала реакции

держение синаддукта изопрена при 25° равно 66% [8]. Аналогичная, но менее отчетливая картина наблюдается для аддукта III (табл. 1) при 20° . Его гомологи IV и V в этих условиях регистрируются исключительно в антиформе, причем структура второго из них не меняется во времени (табл. 1). Эти данные со всей очевидностью демонстрируют, что в реакции ЛОС с 1,3-диенами в неполярной среде осуществляется кинетический антистереоконтроль, независимо от конформационного состава исходного диена.

Скорость последующей антисинизомеризации образующихся литийалкенилов падает при снижении температуры, а также при увеличении объема 2-алкильного заместителя в 1,3-диене. Глубина изомеризации определяется, естественно, относительной стабильностью анти- и синизомеров конкретного литийалкенила. В частности, в случае соединения V, где стерический объем β -алкильного заместителя исключает существование син-формы, такая изомеризация не происходит.

Обнаруженные закономерности формирования структуры аддуктов диолефинов, очевидно, лежат в основе генезиса активных концевых звеньев (КЗ) соответствующих литийполидиенилов в процессах полимеризации. Так, в случае олигомера 1,1,4,4-тетрадейтеробутадиена, как и в аддукте этого диена, не удается зарегистрировать аномально высокого начального содержания антиструктур КЗ ($\delta \text{H}'=4,50-4,63$ м. д.). Доминирует (70%) синформа ($\delta \text{H}'=4,65-4,68$ м. д.). Сигналы H' и H^o ($\delta=6,44-6,52$ м. д.) в спектре ОБЛ осложнены влиянием предконцевых звеньев 1,4- и 1,2-строения. Этот факт впервые был отмечен в работе [10].

Меньшая по сравнению с бутадиеновым звеном скорость антисинизомеризации КЗ растущих олигомеров изопрена ($\delta \text{H}_{\text{анти}}^v=4,47$, $\delta \text{H}_{\text{син}}^v=-4,63$ м. д.) и 2-этилбутадиена ($\delta \text{H}_{\text{анти}}^v=4,48$, $\delta \text{H}_{\text{син}}^v=4,61$ м. д.) позволила спектроскопически зафиксировать преобладание антиструктур КЗ (70 и 85% соответственно) в обоих случаях. Пониженное содержание этой формы КЗ в олигомере изопрена по сравнению с его аддуктом (табл. 1) обусловлено, по-видимому, большей скоростью антисинизомеризации того КЗ [4], которому предшествует диеновое звено 1,4-строения. Структура КЗ растущих олигомеров 2-этил-, 2-изопропил-, 2-*трет*-бутилбутадиенов аналогична структуре аддуктов соответствующих диенов.

Приведенные факты непосредственно доказывают наличие двух ранее постулированных ключевых элементов структурно-кинетической схемы

роста полидиеновых цепей под действием ЛОС в углеводородных растворителях — первичного образования кинетически контролируемой антиструктуре КЗ и его последующей антисинизомеризации.

Основная часть данных о строении КЗ литийполидиенилов в сольватирующей среде получена с применением одного и того же приема: перевода литийполидиенила, синтезированного в углеводородной среде, в сольватирующий растворитель и анализа его изомерного состава в новых равновесных условиях. Естественно, что таким путем (даже если он позволяет адекватно отразить ситуацию, отвечающую росту цепи в полярном растворителе) можно получить сведения лишь о характере термодинамического контроля в обсуждаемых условиях. Только в двух работах [11, 12] сделана попытка охарактеризовать изменения структуры КЗ в процессе полимеризации диенов в сольватирующй среде. Авторами этих работ выдвинуто предположение о первичном синтезировании КЗ при анионной полимеризации бутадиена в ТГФ.

Результаты изучения реакции присоединения 1,3-диенов к изопропиллитию в ТГФ приведены в табл. 2. Наиболее четкая картина получена для реакции взаимодействия изопрена (II) и 2-этилбутадиена (III) с ЛОС. Динамика изменений первичной структуры изопренового аддукта отражена на рис. 2. В начальный момент регистрации спектра существенно преобладает синструктура литийалкенила, доля которой через 1 ч снижается за счет перехода в антиформу. Замедление этого процесса в случае более объемистого заместителя (*изо*- C_3H_7) позволяет зафиксировать чистую синформу аддукта IV (табл. 2).

Отмеченная выше специфика соединения V определяет исключительность его структуры и в сольватирующй среде: антиизомер опять-таки — единственная форма этого аддукта. Важно отметить, что и для соответствующего свободного 1,3-диена в отличие от других, рассмотренных в данной работе, характерна *s*-*цис*-конформация [13].

В полярной среде, как и в толуоле, отличия в скорости изомеризации КЗ олигомера и аддукта отмечены только для изопрена. В начальный момент записи спектра олигоизопрениллития его КЗ на ~70% состоит из синформы ($\delta H_{\text{син}}^{\gamma} = 3,32$ м. д., $\delta H_{\text{анти}}^{\gamma} = 3,28$ м. д.). Картина, наблюдаемая в спектрах остальных литийолигодиенилов, полностью идентична той, которая характерна для аддуктов соответствующих 1,3-диенов.

Таким образом, полученные в работе результаты свидетельствуют о различном стереоконтроле в реакциях 1,3-диенов с литийалкенилами в неполярной и сольватирующих средах. В первом случае продукт присоединения имеет вначале антиконфигурацию, а во втором его первичная структура зависит от конформационного состава соответствующего диена.

В изученных концентрационных условиях ЛОС существуют в виде сложных ассоциатов. Тем не менее выявленные в работе закономерности могут быть распространены, очевидно, и на мономерные формы растущих цепей. Так, в случае неполярной среды дезагрегация, сопровождающаяся снижением координационной насыщенности атома лития, должна лишь способствовать осуществлению антистереоконтроля в ходе реакции. Переход же от ассоциата к мономерной форме в среде ТГФ сопровождается увеличением степени сольватации атома металла, что, по-видимому, обеспечивает сохранение кинетического синстереоконтроля. Эти соображения согласуются с данными теоретических исследований акта роста цепи в рамках модели предреакционного комплекса (ПРК). Квантово-химическими расчетами [5, 6] показано, что энергетическая предпочтительность *s*-*цис*-конформации диолефина в составе его ПРК с ЛОС утрачивается при заполнении координационной сферы металла молекулами электронодонорного растворителя.

Установленные в работе факты имеют принципиальное значение для обоснования механизма стереорегулирования в процессах литиевой полимеризации 1,3-диенов. В случае полимеризации в неполярных растворителях кинетически контролируемая структура КЗ при последующем акте роста по связи $C^{\alpha}-Li$ либо непосредственно фиксируется в виде *цис*-1,4-звена цепи, либо, предварительно изомеризовавшись, отходит в цепь в.

виде транс-1,4 структуры. В условиях сольватирующей среды, где основным структурным элементом макромолекулы является 1,2(3,4)-звено, кинетический стереоконтроль более сложным образом оказывается на микроструктуре полидиенов. Здесь решающим становится соотношение реакционноспособностей атомов C^a и C^b в пределах конкретной конфигурации КЗ. В частности, значительное преобладание 1,2(3,4)-звеньев в полибутадиене и полизопрене, синтезированных в ТГФ при низких температурах, когда синантизомеризация затруднена, можно в известной мере приписать повышенной реакционноспособности C^b атома синКЗ, предпосылки для которой выявлены ранее нашими квантово-химическими расчетами [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gebert W., Hinz J., Sinn H. // Makromolek. Chem. 1971. В. 144. С. 97.
2. Долгополов Б. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1974. Т. 19. № 6. С. 609.
3. Лобач М. И., Клепикова В. И., Кормер В. А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 2. С. 352.
4. Worsfold D. J., Bywater S. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 582.
5. Kormer V. A., Erusalimsky G. B. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 6. P. 467.
6. Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 3. С. 266.
7. Sato H., Tanaka Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 11. P. 3551.
8. Brownstein S., Bywater S., Worsfold D. J. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 5. P. 715.
9. Lachance P., Worsfold D. J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 9. P. 2295.
10. Bywater S., Worsfold D. J., Hollingworth G. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 389.
11. Garton A., Bywater S. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 694.
12. Garton A., Bywater S. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 697.
13. Ерусалимский Г. Б., Дружь Н. Н., Лобач М. И., Кормер В. А. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 9. № 2. С. 2021.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
18.III.1986

KINETIC STEREOCONTROL OF POLYMERIZATION OF 1,3-DIENES UNDER THE ACTION OF ORGANOLITHIUM COMPOUNDS

Dolinskaya E. R., Maretina Ye. Yu., Yerusalimskii G. B.,
Kormer V. A.

S u m m a r y

The direct experimental information about the kinetic stereocontrol in polymerization of 1,3-dienes under the action of organolithium compounds in media of various solvating capacity has been obtained. In the hydrocarbon solvent the end unit of lithium polydienyl at the beginning has the anti-configuration, while in electronodonor medium its primary structure depends on the conformational composition of initial diene.