

УДК 541.64:547.253.4

© 1989 Е. Ю. Мартина, Л. В. Осетрова, Э. Р. Долинская,  
Г. Б. Ерусалимский, В. А. Кормер

## РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ АКТА РОСТА ЦЕПИ НА АССОЦИИРОВАННОЙ ФОРМЕ ЛИТИЙБУТАДИЕНИЛЬНОГО АКТИВНОГО ЦЕНТРА

Акт роста цепи в системе литийалкил – бутадиен – углеводородный растворитель исследован методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии в условиях, когда ассоциированная форма активного центра вносит значительный вклад в реакцию. Содержание винильных звеньев в олигомерах бутадиена заметно возрастает при понижении температуры, уменьшении отношения диолефин:литийалкенил, а также при переходе от ароматического растворителя к алифатическому. Показано, что взаимодействие мономера с ассоциатом происходит высокорегиоселективно в направлении формирования внутреннего звена 1,2-типа.

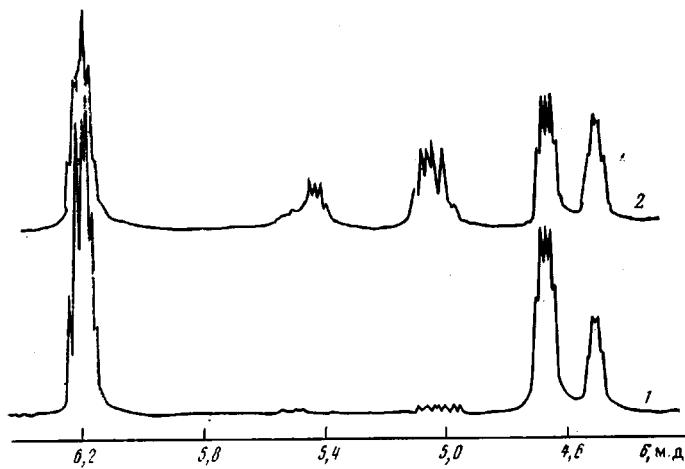
В работе [1] было впервые установлено, что содержание 1,2-звеньев в полибутадиене, синтезированном под действием литийорганических соединений в неполярной среде, растет с увеличением концентрации инициатора. Дальнейшие исследования показали, что использование высокой концентрации инициатора приводит к получению олигомеров бутадиена, содержащих в несколько раз больше таких структур, чем соответствующие полимеры [2–8]. Была выдвинута гипотеза [2, 3, 6], согласно которой существенную роль в формировании звеньев 1,2-типа играют ассоциаты литийорганических соединений. Особое значение при этом придавалось влиянию так называемых смешанных ассоциатов [2, 3], включающих помимо литийолигодиенильных цепей молекулы непрореагировавшего инициатора. Результаты совместного изучения зависимости кинетических характеристик реакции роста цепи, с одной стороны, и микроструктуры полимеров, с другой, от концентрации литийорганических соединений [9–11] привели к выводу о прямом участии ассоциатов в реакции с мономером. Эти данные подтвердили точку зрения, в соответствии с которой агрегированные активные центры являются основным источником винильных звеньев в бутадиеновых макромолекулах, сформированных в несольватирующих растворителях.

Цель настоящей работы – изучение акта роста цепи на ассоциированной форме активного центра в системе литийорганическое соединение – бутадиен – неполярный растворитель. Чтобы именно эта форма активного центра вносила основной вклад в реакцию, необходимо, очевидно, максимально воспрепятствовать процессу дезагрегации. Это можно обеспечить прежде всего путем использования достаточно высокой концентрации литийорганического соединения наряду с относительно небольшими количествами диена, обладающего, как известно, слабыми дополнительными свойствами [12].

Строение внутренних звеньев олигомеров бутадиена изучали методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии. Спектры растворов исследованных соединений в толуоле- $d_8$  получали на спектрометре «Bruker HX-270» в импульсном режиме на рабочей частоте 270 МГц. Значения хим. сдвигов сигналов даны относительно тетраметилсилона.

Содержание 1,2- и 1,4-звеньев в олигомерах бутадиена определяли из интегральных интенсивностей сигналов протонов групп  $=\text{CH}_2$  ( $\delta=5,05$  м. д.) и  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ( $\delta=5,45$  м. д.).

Аддукт 1 : 1 бутадиена- $\text{H}_6$  и изопропиллития получали способом, описанным в работе [13]. Затем проводили реакцию этого аддукта с бутадиеном- $d_6$  в пентане и толуоле.



Олефиновая область ЯМР  $^1\text{H}$ -спектров литийалкенилов (концентрация 0,5 моль/л) в толуоле- $\text{d}_6$ : 1 – аддукт 1:1 бутадиена- $\text{H}_6$  и изопропиллития; 2 – продукт взаимодействия данного аддукта с бутадиеном- $\text{d}_6$

Олигомеры со средним числом внутренних звеньев от 2 до 3 синтезировали из бутадиена- $\text{H}_6$  и изопропиллития в тех же растворителях. При изучении процесса в области отрицательных температур реакционные смеси выдерживали в течение двух недель, после чего, не нагревая системы, удаляли растворитель и остатки мономера из зоны реакции, а затем в ампулу вводили толуол- $\text{d}_6$ .

Для приготовления полипердейтеробутадиениллития, содержащего шесть-восьмь мономерных звеньев, в качестве инициатора был использован 0,5 м. раствор втор-бутиллития в пентане. Анализ спектра этого олигомера показал, что исходный литийалкил полностью прореагировал с диеном.

Все операции по очистке растворителей, бутадиена, а также синтезы литийорганических соединений и олигомеров проводили в цельнопаянных стеклянных установках в условиях высокого вакуума.

В качестве модельной реакции было рассмотрено взаимодействие аддукта изопропиллития и бутадиена состава 1:1 с тем же мономером. В первой серии экспериментов к предварительно синтезированному аддукту обычного бутадиена (рисунок, спектр 1) присоединяли пердейтеробутадиен (99,5% дейтерия). Анализируя затем строение «непрозрачного» внутреннего звена (рисунок, спектр 2), изучали тем самым единичный акт роста цепи. Результаты этих опытов, отвечающих начальной концентрации аддукта и отношению диен:литийорганическое соединение, равным соответственно 0,5 моль/л и 0,8, приведены в табл. 1. Из них следует, что снижение температуры реакции и замена ароматического растворителя на алифатический увеличивают долю 1,2-звеньев в конечном продукте.

Очевидно, последовательный переход от первого опыта ко второму и четвертому (табл. 1) отвечает монотонному возрастанию роли ассоциата (тетрамера [13, 14]) во взаимодействии с мономером за счет смещения равновесия  $(\text{RLi})_n \rightleftharpoons n\text{RLi}$  влево.

Естественно предположить, что аналогичный эффект может быть достигнут путем уменьшения количества диена, вступающего в реакцию с аддуктом.

Напомним, что при использовании достаточно активных литийорганических соединений (втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, изопропиллитий)

Таблица 1

Содержание 1,2-звеньев в продукте взаимодействия аддукта с  $\text{C}_4\text{D}_6$

Опыт, №	Растворитель	$T^\circ$	Доля 1,2-звеньев, %	Опыт, №	Растворитель	$T^\circ$	Доля 1,2-звеньев, %
1	Толуол	20	40	3	Пентан	20	63
2	»	-5	63	4	»	-5	83

тий) в качестве инициаторов полимеризации диенов в углеводородных растворителях стадия инициирования (синтез аддукта 1:1) протекает значительно быстрее, чем реакция роста цепи [15]. В связи с этим, если исходное отношение диен:литийорганическое соединение  $=q$  не превосходит 1, то почти весь диолефин расходуется на образование аддукта, и лишь небольшая часть мономера участвует в дальнейших превращениях данного литийалкенила [4, 7, 16]. Так, взаимодействие трет-бутиллития с бутадиеном в бензоле при комнатной температуре ( $[RLi]=2$  моль/л;  $q=0,7$ ) дает смесь аддукта и двувзвиненного олигомера в отношении 49:1 [7]. В контексте настоящего исследования представляет интерес строение внутренних звеньев олигомеров, которые возникают в реакции образованного *in situ* аддукта с диеном, происходящей при весьма небольшом значении отношения мономер:литийалкенил. Оказалось, что в синтезированном при комнатной температуре в пентане олигомере (концентрация литийалкила и исходное значение  $q$  равны соответственно 0,5 моль/л и 0,8) содержание 1,2-структур составило 7,5%.

Чтобы предельно уменьшить «возмущающее» воздействие мономера на литийалкенил, мы осуществили реакцию изопропиллития с бутадиеном, применив дробную подачу последнего. Диен подавали в раствор литийалкила в пентане ( $[RLi]=0,3$  моль/л) при температуре  $-10^\circ$  в три приема с интервалом 3 ч между последовательными подачами, причем суммарное значение  $q$  равнялось 0,8. Таким путем удалось достичь 90%-ного содержания 1,2-структуры во внутренних звеньях.

Насколько нам известно, это наивысший показатель для систем с лигативным противоионом, не содержащих следов электронодонорных соединений. В работе [4] приведены данные о наличии 79% таких структур среди отдельных звеньев олигомеров бутадиена. Известное же утверждение Маковского и Линна [2] о том, что они зарегистрировали 90–95% 1,2-структуры в стартовом бутадиеновом звене, является некорректным прежде всего потому, что основано на анализе продуктов разложения моноаддукта протонсодержащим агентом. Подобная реакция обрыва ни в коей мере не моделирует акта роста цепи. Кроме того, сам по себе указанный результат не был воспроизведен рядом других исследователей [4, 5, 7, 16].

Отметим, что все приведенные до сих пор данные были получены на простейшей модели литийбутадиенильного активного центра. В этой модели диеновое звено, реагирующее с мономером, непосредственно связано с алкильной группой исходного инициатора. К тому же в условиях, оптимальных для синтеза аддукта 1:1, в системе остается избыток литийалкила, что приводит к образованию уже упоминавшихся смешанных ассоциатов [2, 3, 17, 18]; поэтому было необходимо рассмотреть генезис структуры внутреннего бутадиенового звена на ассоциированном активном центре, исключив по возможности влияние указанных выше факторов.

С этой целью был синтезирован ряд «живущих» олигомеров бутадиена со средним числом внутренних звеньев  $\bar{n}$  от 2,0 до 3,0 (табл. 2). Видно, что содержание 1,2-звеньев возрастает по мере снижения сольватирующей способности растворителя и падения температуры реакции. Доля указанных структур в олигомерах не столь велика, как в описанных выше продуктах взаимодействия диена с изопропиллитием (табл. 1). Последние были получены, однако, при гораздо более низких эффективных значениях отношения диолефин:литийалкенил. Влияние величины  $q$  можно проиллюстрировать и здесь, повторив опыт 3 из табл. 2, используя «дробную» подачу бутадиена. Проделав такой эксперимент, мы добились увеличения доли звеньев 1,2-типа до 60%.

Отметим, что данные табл. 2 отвечают условиям, в которых инициатор исчерпывается не полностью [7]. Чтобы исключить образование смешанных ассоциатов в ходе взаимодействия литийорганического соединения с мономером в двух дополнительных экспериментах в качестве инициатора был взят «живущий» олигомер бутадиена- $d_6$  ( $\bar{n}=6-8$ ) [18]. Для концентрации литийорганического соединения, равной 0,6 моль/л, в пентане при комнатной температуре значения  $q=0,50$  и 0,75 приводят соответ-

Таблица 2

**Характеристики литийолигобутадиенилов, синтезированных под  
действием изопропиллития  
( $[C_3H_7Li] = 0,5$  моль/л)**

Опыт, №	Растворитель	$T^\circ$	$\bar{n}^*$	Доля 1,2- звеньев, %
1	Толуол	-5	2,7	43
2	»	-20	2,3	66
3	Пентан	20	3,0	52
4	»	-5	3,0	70
5	»	-20	3,0	78

\* Оценена из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов, отвечающих внутренним и концевым звеньям «живущих» олигомеров бутадиена.

ственно к 55 и 49% 1,2-структур в сформировавшихся спектроскопически «непрозрачных» звеньях цепи.

Регистрируемые в этих опытах внутренние звенья возникают в итоге двух или более последовательных актах роста цепи, не различающихся в первом приближении по своим кинетическим характеристикам. Поэтому при одинаковых исходных  $q$  эффективное значение указанной величины (применительно к олигомеру с «непрозрачным» концевым звеном) в данном случае оказывается выше, чем в соответствующих экспериментах с использованием литийалкила в качестве инициатора. Тем самым понижается относительное участие ассоциата во взаимодействии с диеном, а значит и содержание 1,2-структур в образующихся внутренних звеньях.

Совокупность полученных в настоящей работе результатов свидетельствует о том, что именно ассоциированное состояние литиевых активных центров, а не особенности стадии инициирования [2, 3] является причиной высокого содержания 1,2-звеньев в олигомерах бутадиена. Это не означает, однако, что микроструктура олигомеров совершенно нечувствительна к присутствию смешанных ассоциатов в системе. Повышенная прочность последних по сравнению с гомоассоциатами литийолигодиенилов [19] может привести к некоторому увеличению роли агрегатов в реакции. Кроме того, строение активного концевого звена растущей цепи в составе смешанного ассоциата обладает характерной спецификой, а именно: сигнал  $H'$  в спектре ЯМР расположен в более высокопольной области, чем в случае тетрамера олигобутадиениллития [20], что указывает соответственно и на больший отрицательный заряд атома  $C'$ . Согласно принятой трактовке [15, 21], данное обстоятельство должно благоприятствовать формированию 1,2-структур на агрегатах подобного типа.

В работе показано, что при фиксированной концентрации литийорганического инициатора удается достичь повышения доли 1,2-звеньев в олигомерах бутадиена за счет уменьшения сольватирующей способности среды, а также понижения температуры и отношения  $q$ . Действие первого и третьего факторов сводится, очевидно, к их влиянию на равновесие ассоциации литийалкенила. На температурной же зависимости микроструктуры олигомеров следует остановиться подробнее.

Уменьшение содержания 1,2-структур с ростом температуры олигомеризации бутадиена было обнаружено еще в работах [2, 3]. Такая зависимость может быть в принципе либо следствием разрушения ассоциатов растущих цепей, либо результатом увеличения относительной вероятности внедрения молекулы диена по связи  $C''-Li$  в пределах агрегированного активного центра. В нашей работе установлено, что даже при комнатной температуре использование малых эффективных значений отношения диолефин:литийалкенил позволяет получить 75% 1,2-структур по крайней мере в двузвенном олигомере. Следовательно, акт роста цепи на ассоциированной форме активного центра протекает высоко-региоселективно в направлении образования 1,2-звена, причем отношение констант скорости присоединения бутадиена к  $\alpha$ - и  $\gamma$ -углеродным

атомам концевого звена практически не зависит от температуры, т. е. определяется энтропийным фактором. Этот вывод согласуется с представлениями о стерической затрудненности взаимодействия мономера с первым из указанных атомов, обусловленной спецификой строения тетрамера литийалкенила [6, 21].

Таким образом, влияние температуры на содержание винильных звеньев в олигомерах бутадиена, синтезированных под действием литий-органических соединений в неполярных растворителях, сводится в основном к изменению относительной роли ассоциированной формы активного центра в реакции за счет смещения равновесия ассоциации в ту или иную сторону.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hsieh H. L. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. P. 181.
2. Makowski H. S., Lynn M. // J. Macromolec. Chem. 1966. V. 1. № 3. P. 443.
3. Makowski H. S., Lynn M., Bogard A. N. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1968. V. 2. № 4. P. 665.
4. Randall J. C., Naylor F. E., Hsieh H. L. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 5. P. 497.
5. Glaze W. H., Hanicak J. E., Berry D. J., Duncan D. P. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 44. № 1. P. 49.
6. Bywater S., Worsfold D. J., Hollingsworth G. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 389.
7. Sledz J., Schué F., Kaempf B., Libs S. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 12. P. 1207.
8. Halasa A. F., Mochel V. D., Fraenkel G. // Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 1. P. 19.
9. Sgonnik V., Schadrina E., Kalninsch K., Erussalimsky B. // Liebigs Ann. Chem. 1975. № 4. S. 617.
10. Меленевская Е. Ю., Згонник В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 306.
11. Shamantin V. V., Melenevskaya E. Yu., Sgonnik V. N. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. № 3. S. 175.
12. Erussalimsky G. B., Kormer V. A. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 6. P. 467.
13. Glaze W. H., Hanicak J. E., Moore M. L., Chaudhuri J. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 44. № 1. P. 39.
14. Worsfold D. J., Bywater S. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 393.
15. Hsieh H. L. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 163.
16. Naylor F. E., Hsieh H. L., Randall J. C. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 5. P. 486.
17. Stearns R. S., Forman L. E. // J. Polymer Sci. 1959. V. 41. P. 381.
18. Sgonnik V., Schadrina E., Kalninsch K., Erussalimsky B. // Makromolek. Chem. 1973. B. 174. № 1. S. 81.
19. Smirnova N., Sgonnik V., Kalninsch K., Erussalimsky B. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 3. S. 773.
20. Згонник В. Н. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1982. 45 с.
21. Erussalimsky G. B., Kormer V. A. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 6. P. 463.

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

Поступила в редакцию  
24.06.88

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

#### REGIOSELECTIVITY OF THE CHAIN PROPAGATION ACT ON THE LITHIUM BUTADIENYL ACTIVE CENTRE IN THE ASSOCIATED FORM

#### Summary

The chain propagation act in the lithium alkyl – butadiene – hydrocarbon solvent system has been studied by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy method in conditions of the essential contribution of the associated form of the active centre into the reaction. The content of vinyl units in oligomers of butadiene increases essentially with lowering of temperature, decrease of the diolefin: lithium alkenyl ratio and with transition from the aromatic solvent to the aliphatic one. The high regioselectivity of the interaction of a monomer with associate in the direction of formation of the internal unit of the 1,2-type is shown.