

УДК 541.64:547.253.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЛИТИЙДИЕНИЛЬНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА МОДЕЛЯХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОНОДОНОРОВ

© 1993 г. О. А. Розинова, Э. Р. Долинская, Г. Б. Ерусалимский,
Е. Ю. Маретина, В. А. Кормер

*Всероссийский научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гансальская ул., 1*

Поступила в редакцию 18.07.92 г.

Методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C (спектрометр "Bruker AM-500") изучено строение моделей активных центров полимеризации бутадиена и изопрена, инициированной комплексами литийалкила с электронодонорами. В качестве моделей выбраны аддукты диенов и изопропиллития состава 1 : 1, образованные непосредственно в присутствии дипиperiдилиэтана, тетраметилэтилендиамина, диметоксиэтана, гексаметилфосфортиамида, а также в среде ТГФ. Принятый способ моделирования выгодно отличается от обычно используемого, при котором либо комплексанты вводят в раствор аддуктов, предварительно синтезированных в углеводородном растворителе, либо осуществляют перевод уже образовавшихся литийдиенилов из неполярной среды в полярную. В результате получена наиболее достоверная информация об изомерном составе сольватированных литийдиенильных активных центров и выявлено влияние электронодоноров на региоспецифичность акта роста полизопреновой цепи.

Известно, что в полимерах бутадиена и изопрена, синтезированных под действием литийорганических соединений (ЛОС) в присутствии большинства доступных кислород- и азотсодержащих электронодоноров (ЭД), преобладают 1,2- и 3,4-звенья. Количественные характеристики микроструктуры этих полимеров определяются спецификой ЭД наряду с отношением $r = \text{ЭД} : \text{ЛОС}$ и температурой. Природа влияния указанных агентов на процесс формирования макромолекул не вполне ясна. Этим обусловлен интерес к строению литийдиенильных активных центров (АЦ), реализующихся в присутствии различных ЭД [1 - 14].

Практически все опубликованные данные о структуре объектов, моделирующих обсуждаемые АЦ, относятся к полученным в неполярных растворителях литийдиенилам (ЛД), к которым затем были добавлены комплексанты. Исключение в этом отношении составляют описанные в работах [10, 14] аддукты бутадиена и η -бутиллития. В настоящей работе осуществлен синтез моделей литийбутадиенильного и литийизопренильного АЦ непосредственно в присутствии ЭД, т.е. в условиях, гораздо лучше соответствующих реальным процессам полимеризации. Строение этих соединений изучено методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку реагентов и все манипуляции с ними проводили на стеклянной установке с цельнопа-

янными элементами в вакууме (10^{-3} Па). Осушку ЭД осуществляли последовательно с помощью гидрида кальция и бутиллития. Гексаметилфосфортиамид (ГМФТА) подвергали перегонке над металлическим натрием. ТГФ предварительно освобождали от перекисных соединений кипячением над щелочью.

Пердейтероизопропилхлорид, необходимый для синтеза пердейтероизопропиллития, получали из пердейтероизопропанола, степень дейтерирования которого составляла 99.8%.

Аддукты пердейтероизопропиллития и диенов (1 : 1) синтезировали по известной методике [2] в толуоле- d_8 в присутствии дозированных количеств ЭД и в чистом толуоле- d_8 при комнатной температуре. Синтез аддуктов в ТГФ- d_8 проводили при -78°C . Концентрация литийалкила и диенов составляла 0.5 и 0.4 моль/л соответственно.

Спектры ЯМР растворов образцов в толуоле- d_8 , содержащем ЭД, а также в ТГФ- d_8 регистрировали при комнатной температуре в ампулах диаметром 5 мм на приборе "Bruker AM-500" на рабочих частотах 500.16 (^1H) и 125.76 МГц (^{13}C). Спектры снимали в импульсном режиме с задержкой между импульсами 6 с. В качестве внутреннего стандарта использовали растворитель; хим. сдвиги даны относительно тетраметилсилина.

Изомерный состав бутадиенового аддукта пердейтероизопропиллития (табл. 1) оценивали, исходя из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протона H' в анти- и син-формах ЛД. Отнесение этих резонансов сделано с учетом

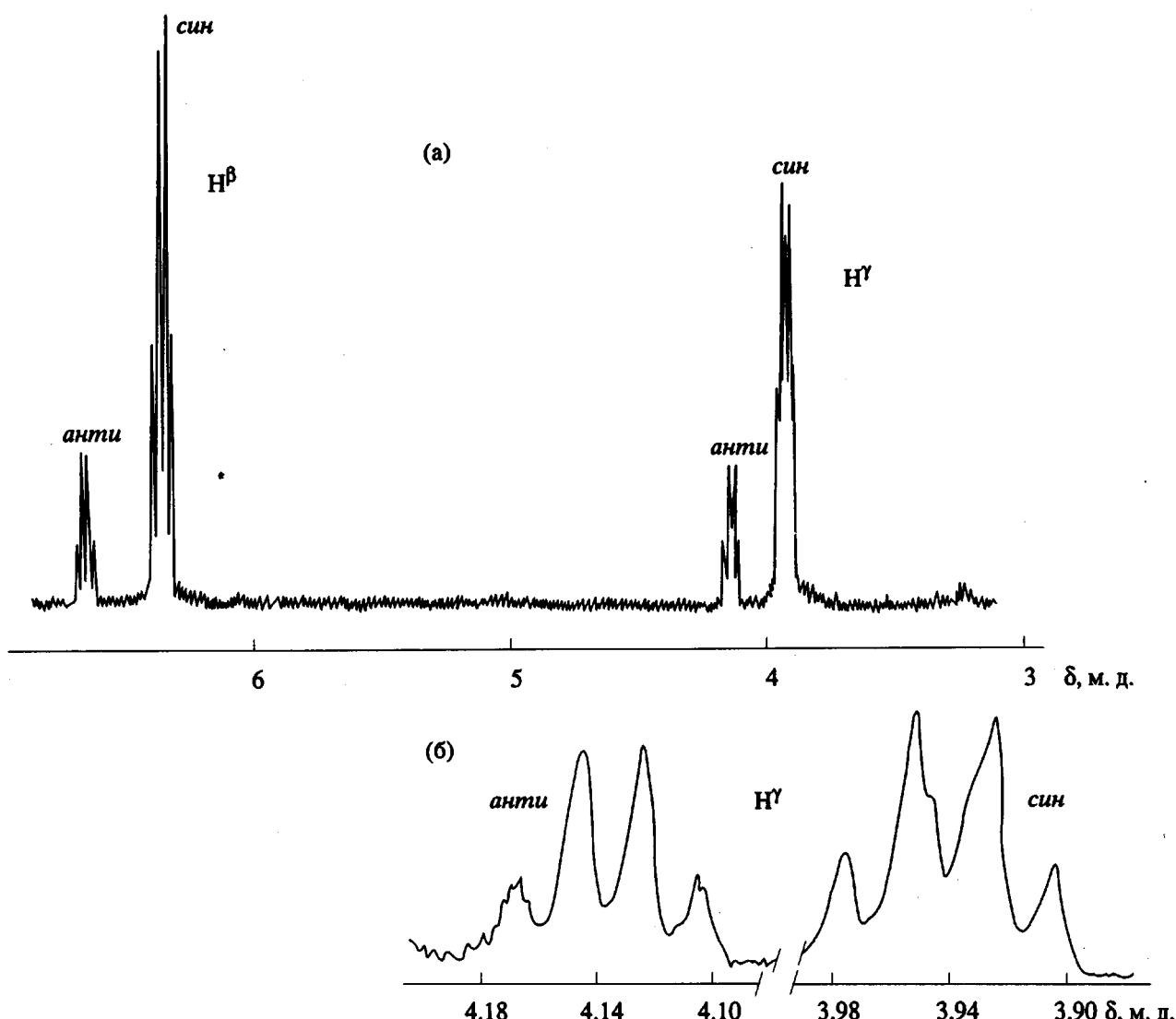


Рис. 1. Спектр ПМР аддукта бутадиена и пердейтероизопропиллития, полученного в присутствии ДПЭ ($r = 2$) в толуоле- d_8 : а – олефиновая область спектра, б – сигналы протона H^γ .

ЛД. Отнесение этих резонансов сделано с учетом значений констант спин-спинового взаимодействия $J_{\beta\beta}$ и $J_{\beta\gamma}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр ПМР аддукта, полученного в присутствии дипиперидилэтана (ДПЭ), содержит по два хорошо разрешенных сигнала H^β и H^γ (рис. 1а). Расщепление более интенсивного из компонентов каждой пары характеризуется константой спин-спинового взаимодействия, равной 14.4 Гц; менее интенсивный компонент сигнала H^γ , несколько сдвинутый в слабое поле, расщеплен на 9.8 Гц (рис. 1б). Это свидетельствует об обращении относительного расположения резонансов H^γ (анти) и H^γ (син), характерного для бутадиенового аддукта в толуоле. Аналогичный эф-

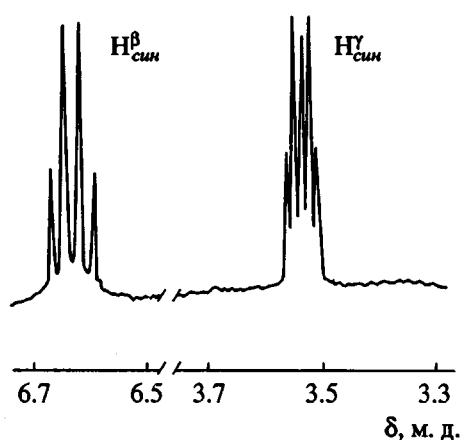


Рис. 2. Олефиновая область спектра ПМР комплекса аддукта бутадиена и пердейтероизопропиллития с ДПЭ ($r = 4$) в толуоле- d_8 ; аддукт был предварительно получен в отсутствие ЭД.

фект был зарегистрирован в работе [9], где изучалось строение активных концевых звеньев линий олигобутадиенила, синтезированного в циклопентане и "закомплексованного" затем ДПЭ. Отметим, что изомерный состав полученного таким путем продукта присоединения бутадиена к *трет*-бутиллитику [6] при $r > 2$ (93% *син*-изомера) заметно отличается от приведенного в табл. 1. В целях прояснения ситуации мы дополнительно исследовали строение обсуждаемого аддукта, синтезированного в толуоле, после добавления к нему ДПЭ ($r = 4$). В его спектре присутствуют всего два сигнала, соответствующих протонам H^β и H^γ , с константами спин-спинового взаимодействия, равными 13.6 Гц (рис. 2), что однозначно указывает на наличие лишь *син*-изомера аддукта [7]. Подчеркнем, что изомерный состав этого ЛД в интервале значений r от 2 до 5 должен меняться очень мало [6, 7].

Для бутадиеновых аддуктов передейтероизопропиллития, синтезированных в присутствии ди-

метоксиэтана (ДМОЭ) и в среде ТГФ, характерно преобладание *анти*-изомера (табл. 1). При использовании ТГФ спектр достаточно прост и хорошо разрешен. В случае ДМОЭ олефиновая область спектра осложнена сигналами метилвинилового эфира, одного из продуктов взаимодействия инициатора с ЭД (4.00 и 6.47 м.д.). Согласно нашим данным, здесь структура аддуктов не зависит от того, когда ЭД был введен в систему – до или после синтеза ЛД (табл. 1 и 2).

Отдельного обсуждения заслуживают результаты, относящиеся к тетраметилэтилендиамину (ТМЭДА) в качестве ЭД (табл. 1), где проявляется влияние величины r на взаимное расположение резонансов $\text{H}^\alpha(\text{анти})$ и $\text{H}^\alpha(\text{син})$. Так, при $r < 1$ более высокопольным является сигнал H^α , соответствующий *анти*-изомеру, как и в неполярных растворителях или в присутствии большинства других ЭД. При $r > 1$ наблюдается инверсия рас-

Таблица 1. Характеристики синтезированного в толуоле в присутствии различных ЭД бутадиенового аддукта передейтероизопропиллития *iso*-C₃D₇C^δH₂C^γH=C^βH=C^αH₂Li

ЭД	r	$\delta(\text{H}^\alpha)$, м. д.		J_{ij} , Гц			Доля <i>анти</i> -изомера, %
		анти	син	ij	анти	син	
ДПЭ	2	4.20	3.90	$\gamma\beta$	9.8	14.4	20
ТМЭДА	1	3.85	4.00	$\gamma\beta$	9.3	14.1	55
ТМЭДА	2	3.49	3.44	$\beta\gamma$	9.0	13.5	50
ДМОЭ*	2.5	4.06	4.35	$\beta\gamma$	9.4	13.4	60
ТГФ**	Среда	3.37	3.58	$\gamma\beta$	9.5	13.5	70
ТГФ	Среда	3.32	3.55	$\gamma\beta$	9.5	13.3	66

* Для подавления реакции взаимодействия ДМОЭ передейтероизопропиллитием температура синтеза была понижена до -55°C.

** Аддукт синтезирован при -78°C.

Таблица 2. Характеристики бутадиенового и 4,1-изопренового аддуктов передейтероизопропиллития, синтезированных в толуоле и закомплексованных затем добавками ЭД

ЭД	r	$\delta(\text{H}^\alpha)$, м. д.		J_{ij} , Гц			Доля <i>анти</i> -изомера, %
		анти	син	ij	анти	син	
Бутадиеновый аддукт							
ДПЭ	4	-	3.55	$\gamma\beta$	-	13.6	0
ТМЭДА	2	3.55	3.50	$\gamma\beta$	8.9	13.5	50
ДМОЭ	3	4.00	4.25	$\gamma\beta$	9.4	13.9	66
ТГФ	Среда	3.35	3.60	$\gamma\beta$	9.5	13.5	70
Изопреновый аддукт							
ДПЭ	7	3.90	3.40	$\gamma\delta$	5.9	6.3	55
ТМЭДА	2	3.25	-	$\delta\gamma$	5.8	-	100
ДМОЭ	4	3.90	4.25	$\delta\gamma$	-	6.7	90
ТГФ	Среда	3.35	-	$\gamma\delta, \delta\gamma$	5.4	-	100

положения указанных резонансов друг относительно друга. Этот факт был ранее отмечен для случая, когда ТМЭДА вводили в углеводородные растворы бутадиенового аддукта [5, 12]. В отличие от примера с ДПЭ изомерные составы ЛД, синтезированного в присутствии ТМЭДА, и аддукта, закомплексованного этим ЭД после синтеза в исходном растворителе, примерно одинаковы (*анти* : *син* = 1 : 1; рис. 3).

Давно установлено, что ГМФТА достаточно активно взаимодействует с ЛОС [15]. Однако при совместной подаче его ($r = 1$) и избытка 1,1,4,4-тетрадейтеробутадиена в толуольный раствор литийалкила удалось спектроскопически зарегистрировать двузвенный ЛД, образовавшийся *in situ*. В области сигнала H^{γ} концевых звеньев обнаружен одиночный дублет при 6.05 м. д., отвечающий *анти*-изомеру ($J_{\beta\gamma} = 10$ Гц). В то же время сигнал H^{γ} не проявляется в обычной для случаев использования других ЭД области спектра, 3.2 - 4.3 м. д. Наряду с этим в интервале 2.7 - 3.0 м. д. наблюдается несколько плохо разрешенных сигналов, из которых весьма трудно извлечь какую-либо полезную информацию. Спектр ^{13}C того же образца, записанный сразу же вслед за протонным, содержит сигналы атомов C^{β} (144.0 м. д.) и C^{γ} (69.3 м. д.). Положение второго из резонансов свидетельствует о значительной делокализации электронной плотности по концевым звеньям. Это хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов моделей бутадиенильного свободно-анионного АЦ, выполненных полуэмпирическим методом модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием [16].

Итак, доля *анти*-изомера в моделях литийбутадиенильного АЦ, синтезированных в присутствии ЭД ($1 < r < 4$), возрастает в ряду

ДПЭ < ТМЭДА < ДМОЭ < ТГФ (среда) < ГМФТА.

В изопреновых аддуктах пердейтероизопропилития, полученных в условиях сольватации ЛОС, заметную долю составляет 1,4-структура, хотя преобладающими являются 4,1-концевые звенья. В 4,1-аддуктах сигнал H^{γ} не всегда расщеплен, однако имеется возможность сделать отнесение резонансов *син*- и *анти*-концевые звенья, базируясь на значениях не только $J_{\beta\gamma}$, но и $J_{\delta\gamma}$. Для этого следует привлечь спектры ПМР бутадиенового аддукта, в которых одновременно фиксируется расщепление сигналов всех интересующих нас протонов в присутствии ЭД. В частности, для ДПЭ $J_{\beta}(\text{анти}) = 9.8$ Гц, $J_{\beta}(\text{син}) = 14.4$ Гц, $J_{\delta}(\text{анти}) = 6.0$ Гц, $J_{\delta}(\text{син}) = 6.5$ Гц, $J_{\delta\gamma}^{-1}(\text{анти}) = 6.0$ Гц, $J_{\delta\gamma}^{-1}(\text{син}) = 6.6$ Гц. Видно, что *син*-изомеру отвечают большие значения констант каждого типа. Это позволяет по аналогии идентифицировать соответствующие константы спин-спинового взаимо-

¹ Эти значения констант наиболее отчетливо проявляются при 0° С.

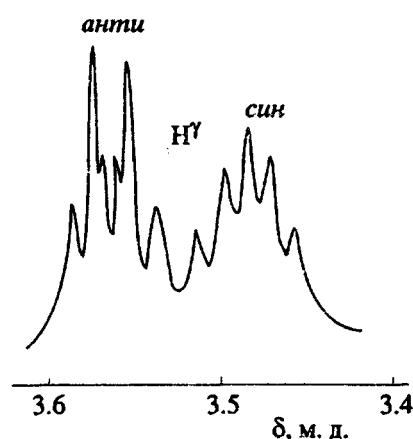


Рис. 3. Сигналы протона H^{γ} в спектре ПМР комплекса аддукта бутадиена и пердейтероизопропилития с ТМЭДА ($r = 2$) в толуоле- d_8 ; аддукт был предварительно получен в отсутствие ЭД.

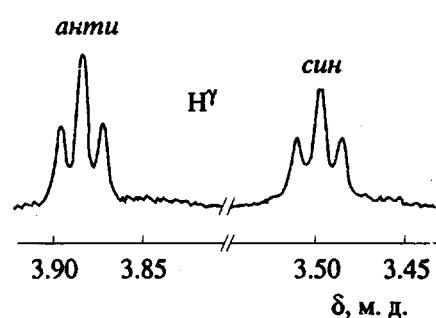


Рис. 4. Сигналы протона H^{γ} в спектре ПМР аддукта изопрена и пердейтероизопропилития, полученного в присутствии ДПЭ ($r = 3$) в толуоле- d_8 .

действия для изомеров изопренового 4,1-аддукта (табл. 3).

В случае использования ДПЭ соотношение *анти*-4,1 : *син*-4,1 близко к единице (рис. 4). Практически то же самое соотношение характерно и для комплекса изопренового аддукта, предварительно синтезированного в "чистом" толуоле, с этим ЭД при $r = 7$ (табл. 2 и 3)². В обоих случаях наблюдается инверсия относительного расположения сигналов протонов $\text{H}^{\gamma}(\text{анти})$ и $\text{H}^{\gamma}(\text{син})$, подобно тому, как это было отмечено выше для бутадиенового аддукта и (в работе [7]) для изопренового.

Чувствительность содержания 1,4-структуры в моделях к значению r , при котором они были получены (табл. 3), можно объяснить следующим образом. Известно, что для изопренового аддукта, синтезированного в отсутствие ЭД, характер-

² Использование достаточно большого значения отношения ЭД : ЛОС снимает вопрос о зависимости изомерного состава ЛД от r [7, 11].

но 4,1-строение [1]. Вполне вероятно, что в случае использования не слишком сильного комплексанта, каковым является ДПЭ, при $r = 3$ значительная доля "актов инициирования" происходит еще на слабо сольватированном тетрамере литийалкила. Лишь дальнейшее увеличение r вовлекает в реакцию все более дезагрегированные и одновременно более глубоко сольватированные формы ЛОС, что схематически может быть представлено в виде последовательности переходов $(\text{ЛОС})_4\text{-ЭД} \rightarrow (\text{ЛОС})_2\text{-ЭД} \rightarrow (\text{ЛОС})\text{-ЭД}$ [11]. Подчеркнем, что речь здесь идет о кинетическом вкладе соответствующих комплексов в процесс, причем предполагается нарастание их реакционной способности в указанном ряду.

Изопреновый 4,1-аддукт, синтезированный в присутствии ТМЭДА, содержит примерно равные доли *анти*- и *син*-изомеров. Следует обратить внимание на резкое отличие этого результата как от литературных данных подобных ЛД, "модифицированных" ТМЭДА после их синтеза [4], так и от соответствующих наших данных (табл. 2 и 3), согласно которым реализуется исключительно *анти*-изомер. Отметим, что в спектре указанного аддукта единственный сигнал H^y достаточно узок, но не расщеплен. В области H^b также наблюдается всего один резонанс; область, характерная для протона $\text{H}^b(\text{син})$, перекрыта сигналами ЭД. Поэтому вывод о строении данной модели основывается на значении $J_{\delta\gamma}(5.8 \text{ Гц})$, а также на том обстоятельстве, что интегральные интенсивности резонансов H^y и H^b относятся друг к другу, как 1 : 2.

Наибольшего содержания *анти*-структурь в изопреновом аддукте, синтезированном в присутствии комплексанта, удается достичь при использовании ДМОЭ. Сведения о структуре соответ-

ствующего ЛД, первоначально полученного в углеводородном растворителе, в литературе отсутствовали. Попытка получить такие данные привела нас к следующим результатам. В спектре аддукта зарегистрированы два нерасщепленных сигнала в области H^y и один резонанс H^b с $J_{\delta\gamma} = 6.7 \text{ Гц}$, что позволяет однозначно приписать его *син*-изомеру. Второй резонанс, $\text{H}^y(\text{анти})$, перекрыт сигналом протонов метильной группы *анти*-4,1-аддукта. Анализ интегральных интенсивностей перечисленных сигналов дал количественную оценку изомерного состава ЛД (табл. 2).

В спектре синтезированного в среде ТГФ аддукта недейтериированного изопрена и передейтероизопропиллития сигнал H^y уширен, и строение модели АЦ можно определить лишь по сигналам δ -протонов. В целях повышения надежности этой оценки был изучен аналогично полученный аддукт передейтероизопропиллития и 1,1,4,4-тетрадейтероизопрена. Здесь в области H^y проявляются два одиночных резонанса, отнесение которых (при условии, что их интегральные интенсивности практически одинаковы) опирается только на литературные данные [3].

Сопоставление с образцом, переведенным в ТГФ после его синтеза в толуоле, демонстрирует столь же разительный контраст, что и в случае ТМЭДА. При этом спектр такого ЛД достаточно хорошо разрешен для надежного отнесения триплета H^y и дублета H^b на основе соответствующих констант спин-спинового взаимодействия (табл. 2).

Из приведенных данных ясно, что зависимость изомерного состава изопренового 4,1-аддукта от природы ЭД является несколько иной, чем для бутадиенового. Доля *анти*-изомера возрастает здесь в ряду

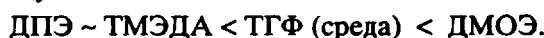
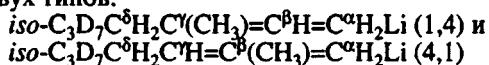


Таблица 3. Характеристики синтезированных в толуоле в присутствии различных ЭД изопреновых аддуктов передейтероизопропиллития двух типов:



ЭД	r	$\delta(\text{H}^y)$, м. д.		J_{ij} , Гц		Доля <i>анти</i> -изомера, %	$\delta(\text{H}^b)$, м. д.	Доля, %	
		<i>анти</i>	<i>син</i>	ij	<i>анти</i>	<i>син</i>			
		4,1-аддукт						1,4-аддукт	
ДПЭ	3	3.97	3.37	$\gamma\delta$	5.7	6.3	55	6.4	11
ДПЭ	10	3.90	3.35	$\gamma\delta$	5.7	6.5	50	6.4	25
ТМЭДА*	4	3.50	3.60	$\gamma\delta$	5.8	6.0	50	6.3	27
ДМОЭ	2	3.90	4.25	$\delta\gamma$	6.0	6.7	90	6.2	10
ТГФ**		3.31	3.34	—	—	—	60	6.0	20
ТГФ***			3.20	$\delta\gamma$	—	6.0	50	6.0	20

* Аддукт синтезирован при -10°C .

** Аддукт изопрена- d_4 синтезирован в среде ТГФ при -78°C .

*** Аддукт синтезирован в среде ТГФ при -78°C .

Необходимо подчеркнуть обнаруженное в ряде случаев резкое различие изомерных составов аддуктов, синтезированных в присутствии ЭД, с одной стороны, и "модифицированных" добавками тех же комплексантов (или переведенных в их среду) после синтеза в неполярном растворителе, с другой. Интерес представляет как эффект сам по себе, так и его конкретное количественное проявление. Корректная интерпретация этих данных весьма затруднительна, так как она требует одновременного учета характера кинетического стереоконтроля реакции синтеза ЛД [17], специфики существующих форм ассоциатов [7, 8], особенностей строения сольватной оболочки. Своеобразие действия перечисленных факторов определяется в свою очередь природой ЭД и диена.

Благодаря тому, что в настоящей работе синтез моделей АЦ был осуществлен в присутствии ЭД, впервые появилась возможность предметно рассмотреть вопрос о влиянии природы сольватирующего агента на региоселективность акта роста цепи при анионной полимеризации несимметрично замещенных 1,3-диенов. Действительно, определив соотношение изопреновых аддуктов 1,4- и 4,1-типа, в нулевом приближении оценим способность этого мономера присоединяться к соответствующему АЦ своим первым либо четвертым атомами углерода.

Такая оценка была выполнена на основе значений интегральной интенсивности резонансов H^{β} (1,4-структура) и H^{γ} (4,1-структура) (табл. 3). В случае ГМФТА из-за сильного уширения указанных сигналов спектр ПМР литийдиенила оказался малоинформативным. Поэтому были привлечены полученные нами ранее спектроскопические данные о двузвенном литийолигоизопрениле. Спектр ЯМР ^{13}C этого объекта содержит по два сигнала атомов C^{β} (159.0 и 154.0 м. д.) и C^{γ} (63.8 и 70.0 м. д.) с соотношением компонентов каждой пары 2 : 3. Следовательно, доля 1,4-концевых звеньев составляет здесь ~40%.

В итоге установлено, что способность ЭД вызывать образование 1,4-концевых звеньев расщущих цепей литиевого полизопрена должна возрастать в ряду

ДМОЭ < ТМЭДА ~ ДПЭ < ГМФТА.

Не исключено, что основу такой закономерности составляет увеличение длины атакуемой связи $\text{C}-\text{Li}$ в сольватированных донорами указанного ряда ионных парах. В этом случае при движении в ряду слева направо стерические различия, определяющие региоселективность присоединения несимметрично замещенного диена по типу 1,4 или 4,1, могут все в большей мере утрачивать свое значение.

Интересным представлялось соотнесение данных о строении моделей сольватированных литийизопренильных АЦ с параметрами мик-

роструктуры полимеров изопрена [16, 18] (табл. 4). Напомним, что модели были синтезированы при концентрации ЛОС, примерно на 3 порядка превышающей обычную для полимеризации. Поэтому в качестве объектов для сравнения нужно было выбрать полимеры, полученные при заметно больших значениях r , чем аддукты, либо (для комплексантов, не вызывающих диссоциации ионных пар, т.е. перехода к принципиально иной форме существования АЦ) в среде соответствующих ЭД.

Не следовало ожидать количественного совпадения содержания 1,2-звеньев в полимерах с долей концевых звеньев 1,4 в моделях отвечающих им АЦ. Такой согласованности препятствует целый ряд обстоятельств, из которых упомянем наиболее существенные.

Прежде всего образцы полимера содержат определенное количество линейных звеньев, часть которых, пока не поддающаяся надежной оценке, порождена центрами 1,4-типа. Хемоспецифичность их (т.е. соотношение констант скоростей присоединения мономера к первому и третьему от конца атомам АЦ [20]) должна в свою очередь зависеть от природы ЭД, аналогично тому, как это имеет место при полимеризации бутадиена [6, 8, 10, 21].

Далее использование однозвенной модели АЦ вносит неизбежные искажения в величину соотношения концевых звеньев 1,4 : 4,1 по сравнению с реальной литийполизопреновой цепью. В первом случае молекула изопрена присоединяется к литийалкилу, во втором — к ЛД, что может ощутимо сказаться на региоселективности реакции.

Наконец, некоторые из сопоставляемых образцов были синтезированы в неодинаковых температурных условиях.

Все же несмотря на сделанные оговорки, между сравниваемыми величинами имеется определенная корреляция. Это свидетельствует в пользу

Таблица 4. Строение моделей литийизопренильного АЦ и параметры микроструктуры соответствующих полимеров

ЭД	r	$T, ^\circ\text{C}$	$c_{1,4}, \%$	полизопрен		
				модель АЦ		
ДМОЭ	2	20	6	7	20	13
				266	15	12 [19]
ТМЭДА	4	-10	27	Среда	20	18
				Среда	-40	20
ДПЭ	10	20	25	Среда	40	26
ТГФ	Среда	-78	20	Среда	-78	30
ГМФТА	1.5	20	40	6	20	34

Примечание. $c_{1,4}$ и $c_{1,2}$ — доли концевых 1,4- и 1,2-звеньев соответственно.

существования генетической связи микроструктуры полизопрена со строением соответствующих АЦ. Выявление же количественной зависимости параметров структуры полимеров диенов от конформационного состава концевых звеньев сольватированных литийполидиенилов представляет собой достаточно сложную задачу. Для ее решения требуется знание скоростей роста соответствующих полимерных цепей и син-анти-изомеризации первоначально образующихся концевых звеньев, а также характеристик индивидуальной хемоспецифичности изомерных форм АЦ в случае каждого конкретного ЭД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schue F., Worsfold D.J., Bywater S. // Macromolecules. 1970. V. 3. N. 5. P. 509.
2. Glaze W.H., Hanicak J.E., Moore M.L., Chaudhuri J. // J. Organometal. Chem. 1972. V. 44. N. 1. P. 39.
3. Brownstein S., Bywater S., Worsfold D.J. // Macromolecules. 1973. V. 6. N. 5. P. 715.
4. Collet-Marti V., Dumas S., Sledz J., Schue F. // Macromolecules. 1982. V. 15. N. 2. P. 251.
5. Milner R., Young R.N. // Polymer. 1982. V. 23. N. 11. P. 1636.
6. Worsfold D.J., Bywater S., Schue F., Sledz J., Marti-Collet V. // Makromolek. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. N. 4. P. 239.
7. Bywater S., Black P.E., Worsfold D.J., Schue F. // Macromolecules. 1985. V. 18. N. 3. P. 335.
8. Bywater S., MacKerron D.H., Worsfold D.J., Schue F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. N. 7. P. 1997.
9. Medina S.W., Fetters L.J., Young R.N. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. N. 4. P. 267.
10. Werbowyj R., Bywater S., Worsfold D.J. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. N. 9. P. 707.
11. Bres P., Viguer M., Sledz J., Schue F., Black P.E., Worsfold D.J., Bywater S. // Macromolecules. 1986. V. 19. N. 5. P. 1325.
12. Долинская Э.Р., Ерусалимский Г.Б., Розинова О.А., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2521.
13. Bywater S., Lachance P., Black P.E. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. N. 7/8. P. 801.
14. Bywater S., Worsfold D.J., Black P.E. // Makromol. Chem. Suppl. 1989. V. 15. P. 31.
15. Normant H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967. V. 6. N. 12. P. 1046.
16. Ерусалимский Г.Б., Долинская Э.Р., Розинова О.А., Кормер В.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 1. С. 99.
17. Долинская Э.Р., Мартина Е.Ю., Ерусалимский Г.Б., Кормер В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1877.
18. Розинова О.А., Долинская Э.Р., Ерусалимский Г.Б., Кормер В.А. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. "Каучук-89. Проблемы развития науки и производства". М., 1990. С. 56.
19. Essel A., Pham Q.-T. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. N. 9. P. 2793.
20. Porri L., Giarusso A., Ricci G. // Progr. Polym. Sci. 1991. V. 16. N. 2/3. P. 405.
21. Antkowiak T.A., Oberster A.E., Halasa A.F., Tate D.P. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. N. 5. P. 1319.

Study of the Structure of Solvated Lithiumdienyl Active Centers on the Models Synthesized in the Presence of Electron Donors

O. A. Rozinova, E. R. Dolinskaya, G. B. Erusalimsky, E. Yu. Maretina, and V. A. Kormer

Lebedev All-Russia Institute of Synthetic Rubber, Ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract – ^1H and ^{13}C NMR was used to study the structure of models of active centers of polymerization of butadiene and isoprene initiated by complexes of lithiumalkyl with electron donors. Adducts of dienes and isopropyllithium of the composition 1 : 1 were used as the models. The complexes used were formed directly in the presence of dipyridylethane, tetramethylethylenediamine, dimethoxyethane, hexamethylphosphorustriamide, and also in tetrahydrofuran solution. The modelling method employed has advantages over the traditional one, where either complex forming compounds are introduced in the solution of adducts synthesized in advance, or synthesized lithiumdienes are transferred from nonpolar medium to a polar solvent. As a result, more reliable data were obtained on the isomeric composition of solvated lithiumdienyl active centers. The influence of electron donors on the site-specific acts of polyisoprene chain growth was found.