

УДК 541.64:547.253.4

## ХЕМОСПЕЦИФИЧНОСТЬ АГРЕГИРОВАННЫХ ЛИТИЙИЗОПРЕНИЛЬНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

© 1994 г. О. А. Розинова, Л. В. Осетрова, Г. Б. Ерусалимский, В. А. Кормер

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

198035 Санкт-Петербург, ул. Гапса́льская, 1

Поступила в редакцию 08.05.93 г.

С использованием ЯМР-спектрометра "Bruker AM-500" изучено строение олигомеров изопрена, синтезированных под действием литийалкилов в гомогенных и гетерогенных условиях. Для гомогенного процесса в неполярной среде характерно возрастание содержания 3,4-звеньев в олигомерах при увеличении концентрации инициатора и понижении сольватирующей способности растворителя. В отличие от этих олигомеров образцы, полученные в гетерогенных условиях, содержат 1,2-звенья и существенно более обогащены структурами 3,4-типа. Результаты работы свидетельствуют о достаточно высокой хемоспецифичности литийизопренильных активных центров, входящих в состав смешанных ассоциатов.

В работе [1] было установлено, что доля внутренних звеньев (ВЗ) 1,2-строения в олигомерах бутадиена, сформированных в концентрированных углеводородных растворах литийорганических соединений (ЛОС), в 3 - 4 раза больше, чем в соответствующих полимерах. Наиболее вероятным источником этих звеньев являются ассоциированные формы активных центров (АЦ), для которых характерна высокая хемоспецифичность, т.е. избирательность атаки молекулы мономера одним из двух терминальных аллильных атомов углерода активного концевого звена. В данном случае предпочтительной является атака третьим ( $C^t$ ), а не первым ( $C^a$ ) от конца растущей цепи углеродным атомом [1 - 4].

В то же время олигомеры и полимеры изопрена, синтезированные в подобных системах, содержат примерно поровну 3,4-ВЗ (не более 10% [5]). Различие ситуаций для бутадиена и изопрена обычно связывают с тем, что олигобутадиениллитий образует более прочные агрегаты, чем олигоизопрениллитий (ОИЛ) [6]. В условиях же гетерогенной литиевой олигомеризации изопрена, где в качестве инициаторов использовали кристаллический этиллитий [7], а также ЛОС, нанесенные на поверхность стеклянных гранул или на пленку ПС [8], образуются макромолекулы, обогащенные звеньями 3,4-типа. По мнению авторов работ [7, 8], этот эффект обусловлен особенностями строения ассоциатов литийдиенильных цепей в таких системах.

Оставалось, однако, неясным, можно ли заметным образом повысить долю 3,4-ВЗ в олигомерах изопрена, полученных в неполярных растворителях в отсутствие каких-либо электронодоноров, путем целенаправленного подбора условий проведения процесса [4]. Было интересно установить также, влияет ли фазово-агрегатное

составление диена на микроструктуру конечных продуктов. В связи с этим в настоящей работе исследовано строение олигомеров изопрена, синтезированных в углеводородных растворителях при высокой концентрации ЛОС; на твердом литийалкиле реакцией с газообразным изопреном; в тех же условиях, что и в последнем случае, но с использованием жидкого мономера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиллитий синтезировали в осущенном аргоне. Все остальные операции – очистку реагентов, синтез пердейтероизопропиллития и ОИЛ, заполнение ампул для съемки спектров ЯМР – проводили в стеклянных цельнопаянных установках (вакуум  $10^{-2}$  Па).

**Таблица 1.** Результаты определения микроструктуры образца ОИЛ с помощью различных методик спектроскопии ЯМР

Тип ВЗ	Содержание ВЗ, %		
	ПМР	ЯМР $^{13}\text{C}$	
		обычный режим съемки	режим съемки INVGATE. AU
1,4-цис-	45	49 ( $\text{C}^5$ )	44 ( $\text{C}^5$ )
		53 ( $\text{C}^1$ )	52 ( $\text{C}^1$ )
1,4-транс-	25	17 ( $\text{C}^5$ )	20 ( $\text{C}^5$ )
		13 ( $\text{C}^1$ )	14 ( $\text{C}^1$ )
3,4-	23	28 ( $\text{C}^5$ )	29 ( $\text{C}^5$ )
		28 ( $\text{C}^3$ )	27 ( $\text{C}^3$ )
1,2-	7	6 ( $\text{C}^5$ )	7 ( $\text{C}^5$ )
		6 ( $\text{C}^1$ )	7 ( $\text{C}^1$ )

Примечание. В скобках указаны атомы углерода, по интенсивностям сигналов которых оценена доля соответствующих звеньев. Нумерация дана на рис. 2.

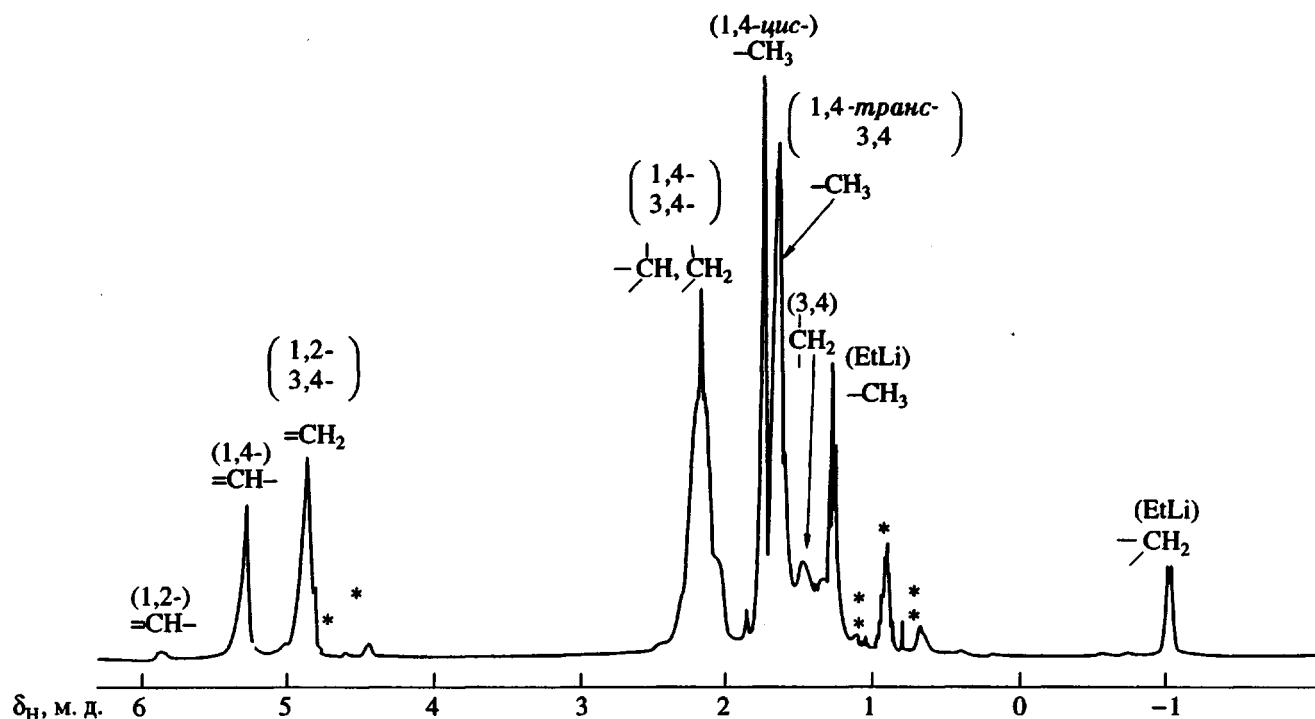


Рис. 1. Спектр ПМР ОИЛ в бензоле- $d_6$  (образец А-12). Одной и двумя звездочками отмечены сигналы протонов концевого звена и примесей ненасыщенных углеводородов соответственно.

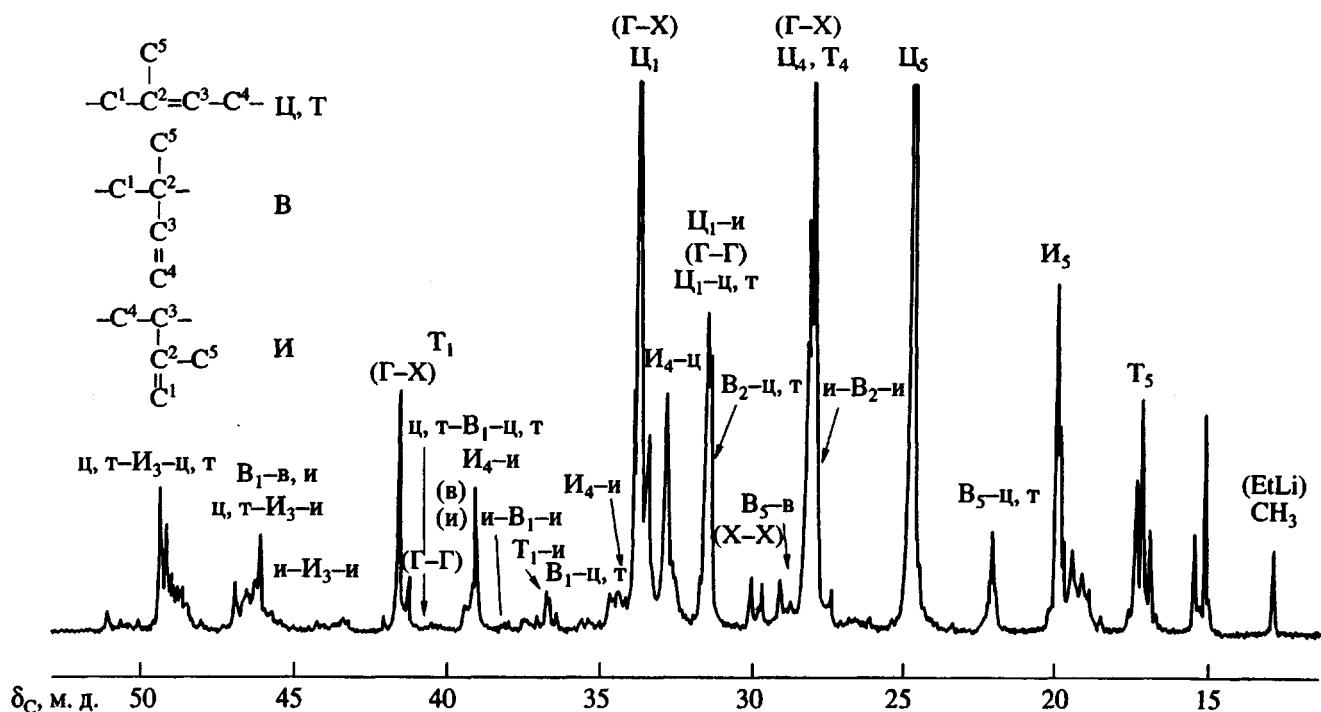


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ОИЛ ( $\bar{n} = 10$ ) в бензоле- $d_6$ . Образец синтезирован под действием этиллития без растворителя. 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*-, 1,2- и 3,4-ВЗ обозначены как Ц, Т, В и И соответственно. Прописная буква символизирует "основное" звено каждой последовательности, строчные буквы – соседние звенья. Цифрами указаны соответствующие атомы углерода. Сочетания Г-Х, Х-Х и Г-Г относятся к последовательностям 1,4-ВЗ, соединенных по типу "голова-хвост", "хвост-хвост" и "голова-голова" соответственно.

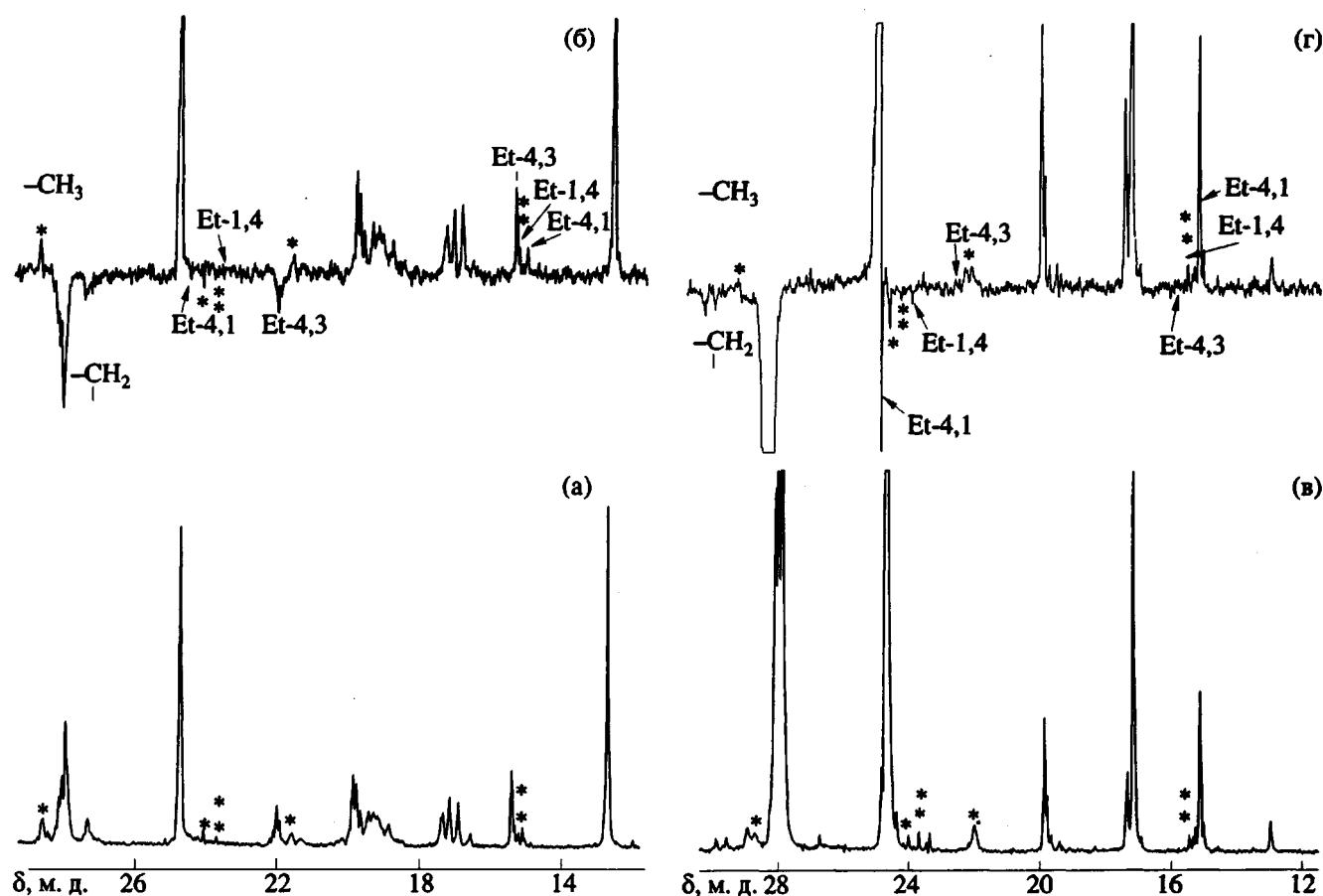


Рис. 3. Фрагменты алифатических областей спектров образцов А-12 (а, б) и А-2 (в, г) в бензоле- $d_6$ : а, в – обычный спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ; б, г – спектр DEPT-135. Одной и двумя звездочками отмечены сигналы атомов концевого звена и пентана соответственно.

Условия олигомеризации различались типом инициатора (этиллитий, пердейтероизопропиллитий); фазово-агрегатным состоянием изопрена (газ или жидкость); наличием или отсутствием растворителя, а также его сольватирующей способностью (алифатический, ароматический); значением исходного соотношения диен : инициатор.

Образцы, полученные в отсутствие растворителя, освобождали от непрореагировавшего мономера и лишь затем переводили в раствор для последующего спектроскопического изучения. Так как все исследованные объекты представляли собой низкомолекулярные олигомеры, была исключена стадия их дезактивации, которая существенно исказила бы результаты анализа строения ВЗ.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе "Bruker AM-500" (рабочие частоты 500.16 и 125.76 МГц соответственно). В первом случае хим. сдвиги измеряли относительно сигналов остаточных протонов пердейтеробензола (7.14 м. д.) или пердейтеротолуола (7.05 м. д.), использованных в качестве растворителей при съемке спектров. Во втором случае репером служил сигнал атомов углерода пердейтеробензола (128.8 м. д.).

Для анализа строения внутренних звеньев ОИЛ использовали следующие сигналы в спектрах ПМР (рис. 1) [9]: 4.87 м. д. (группа  $\text{CH}_2=$ ; 3,4-ВЗ), 5.00 м. д. (группа  $\text{CH}_2=$ ; 1,2-ВЗ), 5.80 м. д. (группа  $-\text{CH}=$ ; 1,2-ВЗ) и 5.25 м. д. (группа  $-\text{CH}=$ ; 1,4-ВЗ). Оценку изомерного состава 1,4-ВЗ осуществляли по интегральным интенсивностям сигналов протонов метильных групп: 1.75 м. д. (*цикло*-1,4-ВЗ) и 1.64 м. д. (*транс*-1,4-ВЗ + 3,4-ВЗ).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  интерпретировали с учетом результатов исследования строения полизопрена [10] и изопренового аддукта пердейтероизоприллития [11]. Данные о структуре внутренних звеньев ОИЛ были получены из соотношений интегральных интенсивностей резонансов атомов углерода метильных групп (рис. 2): 17.1 м. д. (*транс*-1,4-ВЗ), 19.8 м. д. (3,4-ВЗ), 24.7 м. д. (*цикло*-1,4-ВЗ), 21.5 и 28.5 м. д. (1,2-ВЗ). Однако выполненная таким путем оценка количественных характеристик микроструктуры может оказаться не вполне корректной. Это связано с тем, что интенсивности сигналов различных атомов углерода в принципе подвержены неодинаковым искажениям за счет ядерного эффекта Оверхаузера, а также вследствие чувствительно-

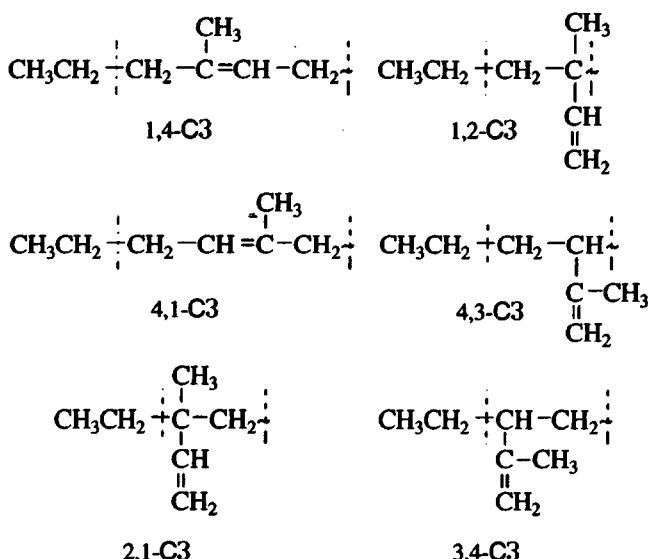
сти времен релаксации ядер к их индивидуальному окружению.

Чтобы установить масштаб влияния указанных факторов на спектр, мы провели специальное исследование одного из образцов ОИЛ. Для подавления ядерного эффекта Оверхаузера соответствующий спектр снимали по стандартной микропрограмме INVGATE AU фирмы "Bruker", в которой широкополосное подавление протонов включалось только во время съема данных. Кроме того, задержка между последовательными импульсами была увеличена до 10 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что соотношения интенсивностей сигналов интересующих нас атомов искажены сравнительно мало. Это позволило для всех остальных образцов ограничиться лишь обычным режимом регистрации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  олигомеров изопрена, синтезированных под действием этиллития, содержат характерные сигналы в области 14 - 16 м. д. Основываясь на результатах работы [12], в которой было подробно изучено строение продуктов взаимодействия этиллития с бутадиеном, мы предположили, что эти сигналы относятся к метильным атомам углерода стартовых алкильных групп. Для их идентификации и отнесения сигналов групп  $-\text{CH}_2-$  был снят спектр DEPT-135, в котором амплитуда сигналов первичных и третичных атомов углерода положительна, а вторичных - отрицательна (рис. 3). В табл. 2 приведены значения хим. сдвигов указанных атомов углерода этильного фрагмента для случаев различного строения непосредственно связанного с ним "стартового" изопренового звена (С3)



Анализируя области резонансов групп  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2-$ , естественно допустить, что соблюдается определенное соответствие между усредненным

Таблица 2. Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  стартовой алкильной группы в олигомере изопрена, синтезированном на этиллитии

Строение стартового звена	Химический сдвиг, м. д.			
	расчет		модельный алкан [13]	экспери- мент
	методика I	методика II		
Группа $-\text{CH}_3$				
2,1	9.2	8.4	7.5	-
3,4	12.0	11.9	10.6	-
4,1	14.0	13.9	13.7	15.1
1,4	14.2	14.4	13.9	15.3
4,3	14.4	14.4	14.1	15.4
1,2	14.6	14.8	14.8	-
Группа $-\text{CH}_2-$				
2,1	32.1	31.6	30.6	-*
3,4	24.9	24.2	25.6	-*
4,1-транс-	23.9	23.7	23.9	24.6**
4,1-цис-	24.1	23.9		
1,4-транс-	21.3	20.8	20.2	23.5**
1,4-цис-	21.5	21.0	20.0	21.9**
4,3	21.1	20.5		
1,2	18.3	17.5	17.3	-

\* Сигнал может быть перекрыт резонансами атомов углерода групп  $-\text{CH}_2-$ , принадлежащих другим ВЗ.

\*\* Сигнал идентифицирован по спектру DEPT-135.

составом ВЗ макромолекул и структурой их С3. Например, С3 олигомера, в котором доминируют линейные ВЗ, принадлежит скорее всего к 1,4- или 4,1-типу. При этом из данных о строении концевого звена ОИЛ [2] следует, что наибольшей интенсивностью должны характеризоваться сигналы этильной группы, присоединенной к 4,1-С3.

В целях обеспечения надежности отнесения сигналов (табл. 2) мы обратились к полуэмпирическим методам расчета хим. сдвигов ядер  $^{13}\text{C}$ . Авторы работы [14] предложили вычислять эти сдвиги, взяв за основу сигнал метана, и далее поэтапно усложняя молекулу до требуемого уровня (методика I). В другом варианте аддитивной схемы [15] использовали инкременты, полученные из анализа спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  широкого набора алифатических углеводородов (методика II). В нашем случае в качестве реферных объектов были приняты соответствующие разветвленные алканы. С помощью обеих методик были оценены хим. сдвиги атомов углерода с учетом наличия двойных связей в моделируемых соединениях [16].

Подчеркнем, что опорные данные для разработки указанных аддитивных схем были получены в диоксане, тогда как в нашей работе применялись углеводородные растворители. Именно этим обусловлены сравнительно большие разли-

Таблица 3. Условия синтеза образцов ОИЛ

Образец	Температура, °C	Растворитель	Фазовоагрегатное состояние диена	Инициатор		Исходное соотношение диен : инициатор
				литийалкил	концентрация, моль/л	
A-1	-5	Бензол		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li	0.5	2.0
A-2	-5	»		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li	0.5	6.0
A-3	20	Толуол		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li	0.3	1.5
A-4	20	»		изо-C <sub>3</sub> D <sub>7</sub> Li	0.5	3.0
A-5	20	Пентан		изо-C <sub>3</sub> D <sub>7</sub> Li	2.0	2.0
A-6	-5	»		изо-C <sub>3</sub> D <sub>7</sub> Li	1.5	1.0
A-7	20		Газ	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li		2.0
A-8	20		»	изо-C <sub>3</sub> D <sub>7</sub> Li		3.0
A-9	15		Жидкость	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li		2.0
A-10	15		»	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li		4.0
A-11	15		»	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li		15.0
A-12	-10		»	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li		10.0
A-13	15		»	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Li		10.0

чия между рассчитанными и экспериментальными значениями хим. сдвигов [17].

В табл. 3 - 5 приведены условия формирования образцов и основные результаты работы. Видно, что доля 3,4-структур в олигомерах изопрена, синтезированных в гомогенной системе, достигает самых больших значений тогда, когда используются наиболее высокие концентрации ЛОС, а

Таблица 4. Строение внутренних звеньев ОИЛ по данным спектроскопии ПМР

Образец	Среднее число ВЗ $\bar{n}$ *	Содержание ВЗ, %			
		1,4-цис-	1,4-транс-	3,4-	1,2-
A-1	2.3	70	16	14	0
A-2	14.0	68	22	10	0
A-3	0.9	45	33	22	0
A-4	1.0	46	46	8	0
A-5	1.6	55	21	24	0
A-6	0.1	28	40	32	0
A-7	1.2	17	25	48	10
A-8	4.0	33	27	36	4
A-9	1.8	27	18	49	6
A-10	6.0	41	22	34	3
A-11	10.0	41	22	33	4
A-12	12.0	35	20	41	4
A-13	4.0	59	38	3	

\* Несоответствие значения  $\bar{n}$  величине исходного отношения диен : инициатор для нескольких образцов связано с тем, что реакция в этих случаях была прервана (путем эвакуации мономера) при существенно неполном превращении изопрена.

также несольватирующий растворитель. Согласно общепринятым представлениям, в процессе роста цепи между агрегированными и мономерной формами АЦ устанавливается динамическое равновесие. Очевидно, именно в указанных условиях проведения реакции важной становится роль агрегатов, аналогично тому, как это наблюдается для литиевой олигомеризации бутадиена [6]. При малых отношениях диен : инициатор особое значение приобретает участие в процессе "смешанных" ассоциатов, включающих наряду с ОИЛ одну или несколько молекул непрореагированного литийалкила.

Использование гетерогенного синтеза позволяет значительно увеличить содержание 3,4-ВЗ в цепи, что легко увидеть, сопоставив олигомеры, близкие по длине. Природа ЛОС существенно сказывается на микроструктуре продуктов реакции, а фазово-агрегатное состояние диена мало влияет на эту характеристику (ср. образцы A-7 и A-8, а также A-9 и A-13).

Как и в работах [7, 8], здесь не проявляется зависимость усредненных по цепи показателей микроструктуры от числа звеньев в олигомерах. Для нескольких образцов помимо суммарных долей различных ВЗ было определено строение изопренового СЗ (табл. 6). В олигомерах, сформированных на твердом инициаторе, эти СЗ обогащены 3,4-структурой по сравнению с остальными ВЗ, причем тем сильнее, чем ниже температура реакции.

Представленные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что смешанным агрегатам литийизопренильных 4,1-АЦ присуща достаточно высокая хемоспецифичность: молекулы мономера атакуются преимущественно ато-

Таблица 5. Строение внутренних звеньев ОИЛ по данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ 

Образец	Содержание ВЗ, %							
	по сигналам C <sup>5</sup>				по сигналам C <sup>1</sup> и C <sup>3</sup>			
	1,4-цис-	1,4-транс-	3,4-	1,2-	1,4-цис-	1,4-транс-	3,4-	1,2-
A-1	74	17	9	0	73	18	9	0
A-2	73	19	8	0	74	19	7	0
A-5	58	20	22	0				
A-6	33	36	31	0				
A-8	40	19	36	5				
A-10	44	18	35	4	50	16	29	5
A-11	39	18	38	5	44	16	34	6
A-12	37	17	38	8	39	16	38	7
A-13	40	17	35	8				

Таблица 6. Строение стартовых ВЗ в олигомерах изопрена, полученных гомогенным и гетерогенным синтезом

Температура синтеза, °C	Брутто-характеристики ОИЛ (данные ЯМР $^{13}\text{C}$ )		Доли конкретных структур среди стартовых ВЗ, %			
	$\bar{n}$	доли нелинейных ВЗ, %	4,3-	4,1-	1,4-	
			3,4-	1,2-		
Реакционная система этиллитий–пердейтеробензол–изопрен						
-5	16	8	0	10	85	5
-5	4	9	0	14	82	4
Реакционная система твердый этиллитий–жидкий изопрен						
-10	12	38	8	75	19	6
-5	11	28	6	42	57	1
	(29)	(7)	(35)	(64)	(1)	
15	9	38	5	50	49	1
15	6	34	4	50	48	2

Примечание. Данные в скобках получены из спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ , снятого в режиме подавления ядерного эффекта Оверхаузера.

мом C<sup>t</sup>. Участие указанных форм АЦ в процессе полимеризации наиболее значимо, очевидно, на его начальных стадиях (ср. с бутадиеном [18]). В ходе дальнейшего роста цепи доминирующими становятся неагрегированные 4,1-АЦ. Судя по микроструктуре типичного "литиевого" полизопрена (менее 10% 3,4-ВЗ), для таких центров характерна атака диена атомом C<sup>a</sup>.

Тот факт, что содержание 3,4-структур в олигомерах изопрена, синтезированных в гетерогенных условиях, выше, чем в образцах, полученных в растворе, естественно связать со спецификой стехиометрии, строения и прочности смешанных агрегатов в сравниваемых случаях. Определенную роль может сыграть и увеличение доли этих ассоциатов, обусловленное возрастанием относительного количества непрореагировавшего литийалкила при переходе от гомогенной системы к гетерогенной.

Обращаясь к рассмотрению генезиса изопреновых 1,2-ВЗ, остановимся на двух нетривиальных результатах. Первый из них – наличие ВЗ данного типа только в олигомерах, синтезированных в гетерогенных условиях (табл. 4 и 5), второй – отсутствие СЗ такой структуры даже в этих образцах (табл. 6).

В связи с первым из отмеченных фактов напомним, что и в полимерах изопрена, полученных на ЛОС в углеводородных растворителях, не зафиксировано 1,2-ВЗ, хотя для линейных звеньев обнаружены нарушения регулярности построения цепи типа "голова–голова" и "хвост–хвост" [19]. Так как строение полимера определяется в основном действием неагрегированных центров, из сказанного следует, что мономерная форма 1,4-АЦ хемоспецифична в плане атаки диена атомом C<sup>a</sup>. В изученном нами гетерогенном процессе олигомеризации формированию 1,2-ВЗ может способствовать активация атома C<sup>t</sup>, принадлежащего 1,4-КЗ, за счет его одновременного контакта с несколькими атомами лития в составе смешанного ассоциата. Вполне вероятно, что эффект подобного рода затрагивает и 4,1-АЦ, приводя к уже упомянутому повышенному содержанию 3,4-ВЗ в этих образцах.

Факту отсутствия 1,2-СЗ в олигомерах, содержащих ВЗ аналогичного строения, пока не удается найти надежное объяснение. Остается допустить, что в изопреновом 1,4-аддукте, особенно в его анти-изомере, имеются существенные стericкие препятствия для атаки мономера атомом C<sup>t</sup>. Как известно, при взаимодействии несольватированного литийалкила с изопреном первоначально образуется анти-аддукт [20]. В присутствии избытка диена лишь небольшая часть его успевает изомеризоваться в син-структуру за время, предшествующее очередному акту присоединения [21].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makowski H.S., Lynn M. // J. Macromol. Chem. 1966. V. 1. № 3. P. 443.
2. Schue F., Bywater S. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. № 1. P. 271.
3. Roovers J.E.L., Bywater S. // Polymer. 1973. V. 14. № 12. P. 594.

4. *Bywater S., Worsfold D.J., Hollingsworth G.* // *Macromolecules*. 1972. V. 5. № 4. P. 389.
5. *Schamanin V.V., Melenevskaya E.Yu., Sgonnik V.N.* // *Acta Polymerica*. 1982. B. 33. № 3. S. 175.
6. *Мартина Е.Ю., Осетрова Л.В., Долинская Э.Р., Ерусалимский Г.Б., Кормер В.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 1989. Т. 31. № 12. С. 2518.
7. *Поляков Д.К., Балашова Н.И., Полякова Г.Р., Изюмников А.Л.* // *Докл. АН СССР*. 1974. Т. 218. № 1. С. 152.
8. *Коноваленко А.Н., Поляков Д.К.* // *Воронеж*, 1988. 31 с. – Деп. в ЦНИИТЭНефтехим. 27.06.88. № 69-иХ.
9. *Tanaka Y., Takeuchi Y., Kobayashi M., Tadokoro H.* // *J. Polym. Sci. A-2*. 1971. V. 9. № 1. P. 43.
10. *Sato H., Ohno A., Tanaka Y.* // *Polymer*. 1977. V. 18. № 6. P. 580.
11. *Bywater S., Worsfold D.J.* // *J. Organomet. Chem.* 1978. V. 159. № 3. P. 229.
12. *Лубнин А.В., Осетрова Л.В., Подкорытов И.С.* // *Журн. общ. химии*. 1989. Т. 59. № 5. С. 1159.
13. *Lindeman L.P., Adams J.Q.* // *Anal. Chem.* 1971. V. 43. № 10. P. 1245.
14. *Stothers J.B.* *Carbon-13 Spectroscopy*. New York, 1972.
15. *Levy G.C., Lichten R.L., Nelson G.L.* *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. New York, 1980. P. 50.
16. *Хачатуров А.С.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1977. Т. 19. № 7. С. 515.
17. *Lichten R.L., Roberts J.D.* // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. № 4. P. 912.
18. *Ерусалимский Г.Б., Долинская Э.Р., Розинова О.А., Кормер В.А.* // *ЖВХО им. Д.И. Менделеева*. 1991. Т. 36. № 1. С. 99.
19. *Розинова О.А., Долинская Э.Р., Хачатуров А.С., Кормер В.А.* // *Докл АН СССР*. 1978. Т. 243. № 5. С. 1219.
20. *Долинская Э.Р., Мартина Е.Ю., Ерусалимский Г.Б., Кормер В.А.* // *Высокомолек. соед.* 1987. Т. 29. № 9. С. 1877.
21. *Worsfold D.J., Bywater S.* // *Macromolecules*. 1978. V. 11. № 3. P. 582.

## Chemospecificity of the Aggregated Lithium Isoprenyl Active Centers

**O. A. Rozinova, L. V. Osetrova, G. B. Erussalimskii, V. A. Kormer**

*Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber,  
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia*

**Abstract** – The microstructure of isoprene oligomers prepared by the use of organolithium initiation both in homogeneous (hydrocarbon solvents) and heterogeneous conditions was investigated with Bruker AM-500 instrument. In case of homogeneous process the content of 3,4-units in the oligomers may be increased at high initiator concentrations and by the use of nonsolvating media. In contrast to these patterns, the heterogeneously produced oligoisoprenes involve 1,2-units and are substantially enriched in 3,4-structures. The results obtained reveal rather high chemospecificity of lithium isoprenyl active centers incorporated in mixed aggregates.