

УДК 547.253.4 + 543.42 + 541.64

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ АИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ  
И КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

***В. Н. Згонник, Е. Ю. Меленевская, Б. Л. Ерусаалимский***

На основе спектроскопических и квантовохимических характеристик алкил-, алкенил- и арилпроизводных лития и некоторых других металлов в отсутствие и в присутствии электронодоноров обсуждены механизм и следствия комплексообразования в системах, включающих металлоорганические соединения. Основное внимание уделено анионным «живущим» цепям.

Библиография — 129 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	1479
II. Низкомолекулярные металлоорганические соединения . . . . .	1480
III. «Живущие» полимеры . . . . .	1487
IV. Заключение . . . . .	1560

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Многие из процессов анионной полимеризации, инициированных металлоорганическими соединениями, протекают с участием «живущих» полимеров, т. е. растущих цепей, сохраняющих способность к реакции роста даже после полного исчерпания мономера или после достижения равновесного состояния системы полимер — мономер. Для установления взаимосвязи между наблюдаемыми в таких процессах экспериментальными эффектами и особенностями, свойственными действующим в системе растущим цепям, необходимо изучение независимых физико-химических характеристик соответствующих «живущих» полимеров. Первые сведения такого рода ограничивались данными об электропроводности и электронных спектрах растворов, содержащих подобные агенты. На основе этих данных для ряда соединений были определены константы диссоциации на свободные ионы и установлен тип исходных ионных пар, которые могут быть либо контактными, либо разделенными молекулами растворителя или специально введенных электронодоноров (ЭД)<sup>1</sup>. В последующие годы эти характеристики пополнились данными ИК- и ЯМР-спектроскопии, позволяющими существенно уточнить структуру активных центров анионной природы, в частности, для металлалкенилов и их комплексов с ЭД. Формулирование корректных заключений о структуре активных центров требует привлечения сведений о низкомолекулярных металлоорганических соединениях, являющихся инициаторами анионной полимеризации. Обобщение информации о ИК- и ЯМР-спектрах указанных выше агентов составляет основное содержание настоящей статьи. Необходимое внимание уделено результатам теоретических расчетов электронной структуры и геометрии агентов, моделирующих анионные активные центры. Как экспериментальные, так и расчетные характеристики соединений указанного типа известны преимущественно для производных лития.

## II. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 1. Литийалкилы

Как известно, соединения  $RLi$  в углеводородных растворах прочно ассоциированы; размер агрегатов определяется строением  $R^2-4$ . По современным представлениям, ассоциация обусловлена образованием многоцентровых связей за счет вакантных  $p$ -орбиталей атомов  $Li$  и  $sp^3$ -орбиталей атомов  $C$ . В зависимости от разветвленности  $R$  и природы среды

могут существовать гекса-, тетра-, ди- и мономерные формы  $RLi$ . В неполярных средах для радикалов нормального строения преобладают гексамеры, для разветвленных — тетрамеры. Между различными формами существует подвижное равновесие, для описания которого предложена диссоциация, проходящая через димерные формы<sup>5</sup>, причем по Брауну<sup>3</sup>, наиболее быстрый обмен с низкой энергией активации происходит при наличии в системе гексамеров:

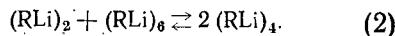
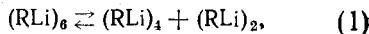


Рис. 1. ИК-спектры изопропиллития в изооктане<sup>9</sup>. Концентрация: 1 — 0,24; 2 и 3 — 1,2 моль/л; температура: 1 —  $-100$ , 2 —  $+12$ , 3 —  $1,2^\circ C$

тийалкилах  $sp^3$ - и в литийарилах  $sp^2$ -гибридизацию, что следует из сравнения химических сдвигов  $\alpha^{13}C$  в литиевых соединениях с данными для соответствующих им углеводородов. Характеристики некоторых соединений  $RLi$ , полученные методом ЯМР, приведены в табл. 1\*.

Как следует из данных ЯМР<sup>6,7</sup>, *n*-бутиллитий (*BuLi*) отличается от *втор-*, *трет*-*BuLi* и изо-пропиллития (*PrLi*) отсутствием спин-спинового расщепления связи  $^{13}C—^7Li$ , что можно в принципе объяснить быстрым межмолекулярным обменом<sup>6</sup>, происходящим по механизму (1), (2). С другой стороны, в растворах изо-*PrLi* также присутствует гексамерная форма<sup>8</sup>, но характер ЯМР-спектров соединений изо-*PrLi* и *BuLi* различен. Определить долю ассоциатов  $(изо-PrLi)_n$ , различающихся величиной  $n$ , позволяет метод ИК-спектроскопии, поскольку валентные колебания связи  $Li—C$  в тетра- и гексамере характеризуются полосами поглощения при  $475$  и  $510\text{ cm}^{-1}$  соответственно<sup>9</sup> (рис. 1)\*\*.

Правильное отнесение полос поглощения  $\nu_{C-Li}$  впервые выполнено Вестом и Глейзом<sup>11</sup> на основе метода изотопного замещения  $^7Li$  на  $^6Li$  и  $H$  на дейтерий. В настоящее время известны ИК-характеристики для ряда соединений  $RLi$  (табл. 2). Эндрюс<sup>12</sup>, изучая реакцию между радикалом  $CH_3$  и металлическим литием в матрице твердого аргона, выделил в ИК-спектрах полосы поглощения, относящиеся к  $CH_3Li$ . Сравнивая полученные им значения с данными для твердого метиллития<sup>11</sup>, Эндрюс сделал вывод, что высокочастотное смещение  $\nu_{C-Li}$  в мономерном  $CH_3Li$  более чем на  $100\text{ cm}^{-1}$  обусловлено уменьшением длины связи

\* Химические сдвиги во всех таблицах приведены в шкале  $\delta$ .

\*\* Согласно теоретическим соображениям<sup>10</sup>, различие между химическими сдвигами тетра- и гексамера должно составлять  $0,1\text{ м. д.}$  Тем не менее метод ЯМР на ядрах  $^7Li$  не позволяет обнаружить указанные формы изо-*PrLi*.

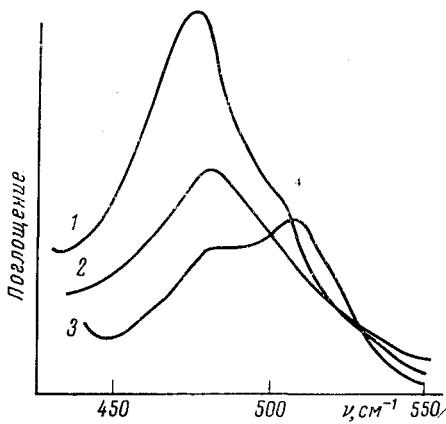


ТАБЛИЦА 1

Различие в химических сдвигах  $\Delta \delta_{R\text{H}} - \delta_{RLi}$ , м. д., в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений  $RLi$  и отвечающих им углеводородов в бензоле<sup>6</sup>

R	$\alpha$ -C	$\beta$ -C	$\gamma$ -C	$\delta$ -C	R	$\alpha$ -C	$\beta$ -C	$\gamma$ -C	$\delta$ -C
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	-5,9	+8,1	-	-	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	(-8)	+6,3;	+2,6	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	-1,4	+6,9	+6,4	+0,7	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-10,7	+6,0*	+9,0	-

\* Для группы  $\text{CH}_3$ .

ТАБЛИЦА 2

Частоты валентных колебаний связи  $\text{C}-\text{Li}$  ( $\text{с.м.}^{-1}$ ) в соединениях  $RLi$  в углеводородной среде

R	$\nu_{\text{C}-^7\text{Li}}$	$\nu_{\text{C}-^6\text{Li}}$	Ссылки	R	$\nu_{\text{C}-^7\text{Li}}$	$\nu_{\text{C}-^6\text{Li}}$	Ссылки
$\text{CH}_3$	417; 530 *	446; 558 *	11, 12	<i>втор</i> -Bu	455; 515	528	9, 17
$\text{C}_2\text{H}_5$	532	550	13, 14	<i>трет</i> -Bu	420; 480	429; 496	18
$\text{C}_2\text{H}_5$	535	565	11	<i>н</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	548	569	13
<i>изо</i> -Pr	475; 510 **	530	9	<i>н</i> - $\text{C}_12\text{H}_{25}$	550	-	13
<i>н</i> -Bu	545; 550	-	15, 16	$\text{C}_6\text{H}_5$	421	429	11

\* Мономер.

\*\* Гексамер.

ТАБЛИЦА 3

Зарядовые характеристики ( $q$ ) и энергия ассоциации ( $E_a$ ) метиллития

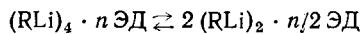
Метод расчета	ППДП/1 <sup>19</sup>	Неэмпирический метод <sup>20</sup>	Метод расчета	ППДП/1 <sup>19</sup>	Неэмпирический метод <sup>20</sup>
	$\text{CH}_3\text{Li}$			$(\text{CH}_3\text{Li})_4$	
$q_{\text{C}}$	-0,39	-0,58	$q_{\text{C}}$	-0,26	-0,97
$q_{\text{Li}}$	+0,53	+0,57	$q_{\text{Li}}$	+0,04	+0,61
			$E_a$ , ккал/моль	112,5	110,5

$\text{C}-\text{Li}$  до 210 Å (по сравнению с 2,28 Å в твердом  $\text{CH}_3\text{Li}$ ); этот эффект вызывает уменьшение силовой постоянной. Характер колебаний связи  $\text{C}-\text{Li}$  в ассоциатах усложняется вследствие взаимодействия колебаний фрагментов ассоциированных молекул.

Квантовохимические расчеты молекул  $\text{CH}_3\text{Li}$  и  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$  выполненные полуэмпирическим методом ППДП/1<sup>19</sup> и неэмпирическим методом<sup>20</sup>, свидетельствуют о значительном выигрыше в энергии при образовании агрегатов. С другой стороны, выводы об изменении полярности связи  $\text{C}-\text{Li}$ , вытекающие из работ<sup>19</sup> и<sup>20</sup>, не совпадают (табл. 3).

## 2. Комплексы литийалкилов с электронодонорами

Из данных ЯМР и осмометрии следует<sup>3, 4</sup>, что в полярных растворителях (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), trimетиламин) литийалкилы тетramerны. Как полагают<sup>8, 21</sup>, переход гексамера в тетramer происходит уже при молярном отношении ЭД:  $(\text{RLi})_6 \sim 1-2$ . Межмолекулярный обмен может протекать таким образом<sup>3</sup>:



Существование мономерных форм  $RLi$ , вытекающее из данных по кинетике полимеризации<sup>5</sup>, установить с помощью указанных выше методов не удалось.

ЯМР-спектры систем  $(CH_3Li)_4$  — полярный растворитель<sup>3, 4</sup> свидетельствуют о наличии спин-спинового расщепления связи  $Li-^{13}C$ , что указывает на заметный вклад ковалентной составляющей в связь  $C-Li$ . С другой стороны, не наблюдается существенного спин-спинового расщепления  $^6Li-^7Li$ , откуда следует, что связь между атомами лития отсутствует, т. е. эффект агрегирования обусловлен образованием мостичных связей  $Li-C-Li$ . Для системы  $BuLi$  — ТГФ в углеводородной среде установлено<sup>8</sup> отсутствие изменения химического сдвига  $^7Li$  в интервале значений отношения ТГФ:  $BuLi$  от 1 до 14. Это можно объяснить либо образованием комплексов  $(BuLi)_n \cdot 4$  ТГФ уже при отношении компонентов, равном 1, либо невозможностью зафиксировать химические сдвиги различных промежуточных агрегатов раздельно вследствие быстрого межмолекулярного обмена даже при  $-100^\circ$ . Метод ЯМР использован также для качественной характеристики комплексообразования  $BuLi$  с диоксаном, диметоксиэтаном и тетрагидропираном<sup>22</sup>.

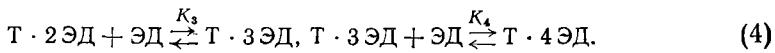
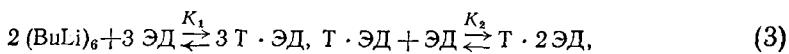
Методом ГЖХ оценена энталпия комплексообразования  $BuLi$  с диэтиловым эфиром (ДЭЭ)<sup>23</sup>; для комплекса состава  $(BuLi)_n \cdot DEE$  получена величина  $-5 \pm 0,5$  ккал/моль.

ТАБЛИЦА 4

Частоты валентных колебаний ( $cm^{-1}$ ) связи  $C-Li$  в комплексах  $n-BuLi$  с электронодонорами<sup>24, 27</sup>

$(BuLi)_n$	т.ЭД	т.2 ЭД	т.3 ЭД	т.4 ЭД	$BuLi$ в среде ТГФ
550	535—537	530	512—525	504	500

Авторы работ<sup>16, 24—26</sup>, использовавшие метод ИК-спектроскопии, показали на примерах диметилового (ДМЭ), диэтилового (ДЭЭ), дибутилового (ДБЭ) эфиров, ТГФ и 2,3-диметоксибутана (ДМБ), что при комплексообразовании с  $BuLi$  происходит низкочастотное смещение  $\nu_{C-Li}$  и  $\nu_{C-O-C}$ . Наиболее детально изучены системы с участием ДМЭ и ТГФ<sup>24</sup>. Установлено, что образование комплексов протекает ступенчато через тетрамеры  $n$ -бутиллития (Т), различающиеся степенью сольватации:



Значения  $\nu_{C-Li}$ , отвечающие продуктам этих реакций, приведены в табл. 4. Первые две молекулы ЭД связаны с Т оченьочно, что следует из почти полного отсутствия изменений в ИК-спектрах с изменением температуры для комплексов, образующихся при исходных отношениях ТГФ:  $BuLi$ , равных 0,25 и 0,5.

Спектроскопические характеристики ряда ЭД, свободных и связанных в виде комплексов с  $BuLi$ , приведены в табл. 5. На основании данных по интенсивности полос поглощения, относящихся к свободным и связанным ЭД, для некоторых из систем рассчитаны константы ( $K_k$ ) и энталпия комплексообразования (см. табл. 6).

Дополним результаты, приведенные в табл. 5 и 6, следующими замечаниями. Для ДЭЭ и МЭЭ установлен преимущественный переход *транс-транс-* и *транс-конформаций* свободных ЭД в *транс-гости- и гости-конформации* при образовании комплексов ЭД с  $BuLi$ <sup>27, 28</sup>. Максималь-

ТАБЛИЦА 5

Спектроскопические характеристики электронодоноров и их комплексов с *n*-бутиллитием ( $\text{см}^{-1}$ )

ЭД	Частота поглощения				Ссылки	
	Валентные колебания группы С—О—С					
	симметричные	асимметричные	симметричные	асимметричные		
ДМЭ	своб.	связ.	своб.	связ.		
ДЭЭ	924	920	1096	1087	24	
ДЭЭ	846	—	1120	1097	27, 28	
ДЭЭ	837	—	1153	—	27, 28	
ДЭЭ	—	—	1075	1068	27, 28	
Метилэтиловый эфир (МЭЭ)	855	—	1122	1097 (Т.ЭД)	27, 28	
МЭЭ	—	—	—	1099 (Т.4 ЭД)	27, 28	
МЭЭ	843	—	1070	1070	27, 28	
ДБЭ	898	893	1120	1075	16	
ТГФ	912	898	1074	1050	24	
Диметоксияэтан	850	—	1115	1100—1105	27	
<i>d</i> , <i>l</i> -ДМБ *	848	900	1080	1050	26	
<i>d</i> , <i>l</i> -ДМБ *	—	—	1105	1095	26	
<i>d</i> , <i>l</i> -ДМБ *	—	—	1116	—	26	
мезо-ДМБ *	848	865	1085	1076	26	
мезо-ДМБ *	894	900	1122	1110	26	
мезо-ДМБ *	972	—	—	1085 **	26	
Диметоксиметан (ДММ) ***	927	927 (А); —	1045	1030 (А); —	29	
ДММ ***	—	915 (Б)	—	1027 (Б);	29	
Валентные колебания группы $\text{CH}_2$						
ДММ	своб.	—	связ.	—		
ДММ	1108	—	1105 (А); 1096 (Б)	—	29	
ДММ	1138	—	1138 (А); 1131 (Б)	—	29	
Валентные колебания связи С—Н						
Триметиламин (ТМА)	828	—	822	—	30	
Триэтиламин (ТЭА)	1073	—	1064	—	30	

\* В \*\* были использованы более тщательно разделенные стереоизомеры ДМБ, чем в<sup>14</sup>; этим обусловлено различие между данными той и другой работы.

\*\* Указанная полоса появляется при отношении  $\text{Li} : \text{ЭД} = 8$ ; одновременно полосы 1076 и 1110  $\text{см}^{-1}$  исчезают. Предположительный состав соответствующего комплекса — ДМБ-2Т.

\*\*\* Здесь (А) — монодентатный комплекс состава Т.4 ДММ; (Б) — бидентатный комплекс Т.2 ДММ.

ТАБЛИЦА 6

Термодинамические характеристики систем  $\text{BuLi} — \text{ЭД}$ , полученные методом ИК-спектроскопии

ЭД	$t, ^\circ\text{C}$	$K_K, \text{л/моль}^*$	$-\Delta H, \text{ккал/моль}$	Ссылки	ЭД	$t, ^\circ\text{C}$	$K_K, \text{л/моль}^*$	$-\Delta H, \text{ккал/моль}$	Ссылки
ТГФ	30	8 ( $K_4$ )	5±2	24	ТМА	—20	40±20 ( $K_2$ )	4±0,5 **	30
МЭЭ	0	1 ( $\text{л/моль}^2$ ) **	7±2	28	ТЭА	—20	3,5±1 ( $K_2$ )	4±1	30
ДММ	0	5 ( $K_4$ )	4±1,5	29					

\* См. уравнения (3), (4).

\*\* Приведенная величина отвечает случаю Т.2 ЭД  $\xrightarrow{2\text{ЭД}} \text{T.4 ЭД}$ .

ное координационное насыщение лития в случаях ДЭЭ и МЭЭ существенно затруднено; образование комплекса, отвечающего составу Т.4 ЭД, в случае ДЭЭ происходит в незначительной степени даже при  $-95^\circ$ <sup>28</sup>. Тип комплексов  $\text{BuLi}$  с ДММ (см. табл. 5) определяется температурой при постоянном отношении реагентов или отношением ДММ:  $\text{BuLi}$  при постоянной температуре. В частности, увеличение концентрации  $\text{BuLi}$  и

понижение температуры способствуют образованию комплекса (Б). Энергия перехода (Б)→(А) составляет  $12 \pm 1$  ккал/моль<sup>29</sup>.

Величины  $K_K$  удалось оценить лишь в ограниченном числе случаев, но на основании полученных результатов можно сделать заключение, совпадающее с известными выводами<sup>31, 32</sup> об отсутствии простой связи между физико-химическими свойствами ЭД и их способностью к комплексообразованию. Так, данные работ<sup>16, 24-29</sup> позволяют расположить изученные ЭД (по относительному количеству свободного и связанного ЭД) в следующий ряд активности по отношению к BuLi.  $\text{ДМБ} \approx \text{TГФ} > \text{ДММ} > \text{ДМЭ} > \text{ДЭЭ} > \text{ДБЭ}$ . Поскольку он не согласуется с изменением потенциала ионизации ( $I_p$ ) \*, то основными факторами, определяющими прочность комплексов, можно считать пространственное строение ЭД и число гетероатомов. К аналогичному заключению приводят данные, характеризующие системы BuLi-NR<sub>3</sub> и BuLi — тетраметилэтилендиамин (ТМЭД). Так, величина  $I_p$  для триметиламина (ТМА) выше, чем для триэтиламина (ТЭА) (7,82 и 7,67 эв соответственно<sup>30</sup>), но первый из этих доноров образует в температурном интервале от  $-70$  до  $-100^\circ$  заметные количества комплекса Т·4 ЭД, тогда как для второго установлено образование только комплексов состава Т·ЭД и Т·2 ЭД<sup>30</sup>.

Как известно, комплексы BuLi с ТМЭД, впервые изученные Лангером<sup>33, 34</sup>, отличаются высокой прочностью. В цитированных работах упоминается получение ИК- и ЯМР-спектров этих комплексов без приведения экспериментальных результатов. Данные Згонника, Калниныша и сотр.<sup>25</sup>, характеризующие ИК-спектры той же системы, свидетельствуют о ступенчатом комплексообразовании. В зависимости от исходного отношения реагентов образуются комплексы вида Т·*n* ТМЭД, где *n* изменяется от 1 до 4; они практически не диссоциируют, их состав не проявляет чувствительности к изменению температуры в интервале от  $-30$  до  $+25^\circ\text{C}$ .

Заметно меньшая прочность свойственна комплексам BuLi с другим бидентатным донором — ДМБ, изученным на примере его мезо-формы<sup>26</sup>. Предельная стехиометрия комплексов в данном случае также отвечает формуле Т·4 ЭД, но при исходном отношении реагентов 1:1 ( $20^\circ$ , углеводородная среда) наблюдается равновесие между свободными и связанными молекулами. ИК-спектры этой системы, полученные при избытке BuLi и температуре  $-30^\circ$ , свидетельствуют о существовании в указанных условияхmono- и бидентатных комплексов. Характеристики комплексов (BuLi)<sub>4-n</sub> ЭД, полученные методом ПМР<sup>33</sup>, при  $20^\circ\text{C}$ , в изооктане приведены ниже ( $\Delta$  — химический сдвиг  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группы BuLi);

ЭД	<i>n</i>	$\Delta$ , м. д.	$K_K$ , л/моль
ДМЭ	4	0,21	$8 \pm 2$
ДЭЭ	3	0,14	$6 \pm 2$
ТЭА	3	0,19	$5 \pm 2$
ДЭС	2-3	0,10	1

Сопоставление относительной активности нескольких ЭД, различающихся гетероатомами, в том числе диэтилсульфида (ДЭС), привело к ряду активности  $\text{ДМЭ} > \text{ДЭЭ} > \text{ТЭА} > \text{ДЭС}$ <sup>35</sup>.

На примерах ТМА и ТГФ показано образование смешанных комплексов электронодоноров с BuLi<sup>30</sup>. При исходном отношении BuLi : ТГФ : ТМА = 1 : 1 : 1 (растворитель изооктан) и температуре  $-100^\circ$  в состав комплекса входит в  $\sim 4$  раза больше ТГФ, чем ТМА; с повышением температуры содержание ТМА в комплексе несколько возрастает.

\* ТГФ имеет меньший потенциал ионизации, чем ДМЭ, но в пределах ряда: ДМЭ—ДБЭ величина  $I_p$  уменьшается от 10,00 до 9,59 эв<sup>28</sup>.

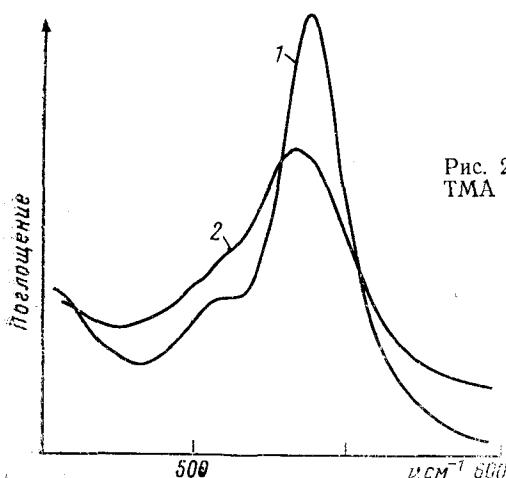


Рис. 2. ИК-спектры комплекса *n*-бутиллитий — ТМА (2,36 : 1) в изооктане<sup>30</sup> при —17 (1) и —100° С (2)

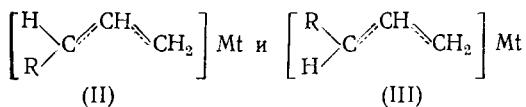
Данные ИК-спектроскопии для систем с участием ТМА, МЭЭ и ТГФ свидетельствуют также о превращении комплексов Т·2 ЭД в области —70—100° в комплексы Т·4 ЭД (появляется поглощение при 504  $cm^{-1}$ ; см. табл. 4). Отмеченное в этих условиях поглощение в высокочастотной области (см. рис. 2) привело к предположению<sup>8, 30</sup>, что наблюдаемые эффекты обусловлены диспропорционированием комплексов Т·2 ЭД, одним из продуктов которого является комплекс гексамера BuLi с ЭД. Вполне возможно, что образование сольватированного гексамера компенсирует проигрыш энергии, которым сопровождается диссоциация комплекса тетрамера бутиллития.

### 3. Аллильные соединения щелочных металлов и магния

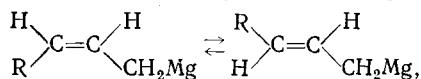
Аллильные производные щелочных металлов растворимы только в электронодонорных растворителях или в углеводородной среде, содержащей ЭД<sup>36</sup>. В этих условиях, по данным спектроскопии (в основном, ЯМР), связь С—Li имеет в аллиллитии (AllLi) при комнатной температуре ионный характер<sup>36—39</sup>, причем аллильной группе свойственна делокализованная структура



со свободным вращением вокруг связей  $\text{C}_\alpha$ — $\text{C}_\beta$  и  $\text{C}_\beta$ — $\text{C}_\gamma$ <sup>36, 37</sup>. В ИК-спектре AllLi имеется поглощение  $\nu_{\text{C}=\text{C}}=1535\text{ cm}^{-1}$ , характерное для делокализованной структуры с  $sp^2$ -гибридизацией  $\alpha$ -С-атома<sup>40</sup>. Аналогичные данные о строении AllLi получены<sup>6</sup> методом ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ . По данным Долинской<sup>36</sup> для ДМЭ и Веста<sup>39</sup> для ДЭЭ и ТГФ, в ПМР-спектрах AllLi при  $\sim 90^\circ$  наблюдаются два типа концевых протонов, что является следствием полной заторможенности вращения вокруг указанных связей. В несимметричных аллильных производных, в которых степень делокализации понижена, вращение вокруг связи  $\text{C}_\beta$ — $\text{C}_\gamma$  оказывается заторможенным уже при температуре, близкой к комнатной<sup>36, 39</sup>. Ланфер<sup>40</sup>, изучая колебательные спектры аллильных соединений Li, Na и K, показал наличие двух полос поглощения, отвечающих структурам (где Mt — металл):



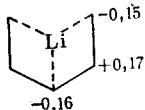
(в частности, для пентенилнатрия структуре (II) соответствует полоса при  $1525 \text{ см}^{-1}$  и (III) —  $1560 \text{ см}^{-1}$ ). В то же время симметричным производным свойственна только одна полоса (например,  $1520 \text{ см}^{-1}$  для 2-метилаллилнатрия). Аллильные производные магния существуют при комнатной температуре в эфирной среде в виде равновесной системы



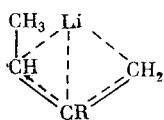
причем с увеличением объема заместителя доля *цис*-изомера уменьшается<sup>41, 42</sup>.

Из квантовохимических расчетов аллильных соединений наибольший интерес представляют данные для  $\text{AlLi}$ , полученные неэмпирическим методом<sup>48</sup>. В соответствии с ними энергетически наиболее выгодна симметричная  $\pi$ -аллильная структура с зарядами  $-0,197\text{ e}$  на  $\alpha$ - и  $\gamma$ -C-атомах и  $-0,063$  на  $\beta$ -атоме; заряд на  $\text{Li}$  составляет  $+0,159$ . Расчеты модельных комплексов  $\text{AlLi}\cdot2\text{H}_2\text{O}$  подтверждают вывод о большей устойчивости делокализованной структуры аллиллития. Сопоставление величин энергии димеризации  $\text{AlLi}$  и его комплексообразования с ЭД позволяет сделать вывод, что образование ассоциированных форм выгодно только в неполярных средах.

Полумемпирический метод ППДП/2 использован для расчета молекулы  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$  при ограниченной оптимизации в пределах нескольких возможных конформаций<sup>44</sup>. Предпочтительной оказалась симметричная структура, ниже показанная в упрощенном виде:

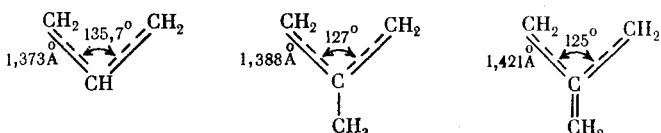


В работе<sup>45</sup> тем же методом рассчитаны модели концевых звеньев, растущих цепей бутадиена и изопрена с литиевым противоионом. Были сопоставлены предельные *цис*- и *транс*-структуры в виде их  $\pi$ - и  $\sigma$ -форм. Наиболее стабильны из них структуры типа:



$R = H$  или  $CH_3$

Представление о зависимости геометрии карбанионных компонентов аналогичных соединений от собственного строения алкенилов дают результаты расчетов свободных анионов аллильного типа (метод МЧПДП/3) <sup>46</sup>:



Заметим, что последнюю из приведенных выше структур можно принять за модель фрагмента концевого звена 1,2-бутадиеновых «живых» цепей.

Сурико и сотр.<sup>38</sup>, исследовавшие аллильные соединения Li, Na и K методом ИК-спектроскопии в твердом состоянии, пришли к выводу о ионной структуре аллильной группы, отличающейся от ее строения в  $\pi$ -аллильных комплексах переходных металлов<sup>47, 48</sup> и в ковалентных соединениях типа аллилрутти<sup>49, 50</sup>. Отнесение основных полос поглощения аллильных производных непереходных металлов в твердом состоянии приведено ниже<sup>38</sup>:

Частота, $\text{см}^{-1}$	600	740	1000—1240	1400; 1460	1530	2900—3100
Отнесение	$\delta$ (CCC) $r_0$ ( $\text{CH}_2$ )		$\delta$ ( $\text{CH}$ );	$\delta$ ( $\text{CH}_2$ )	$\nu$ ( $\text{CH}$ );	
			$\nu_s$ (CCC)		$\nu_{as}$ (CCC) $\nu$ ( $\text{CH}_2$ )	

Для связи C — металл характерен набор полос в широкой области 100—600  $\text{см}^{-1}$ ; их множественность приписана полимерной структуре изученных соединений. Величины силовых постоянных связи C — металл в аллильных соединениях найдены равными 0,31; 0,44; 0,55 и 0,80  $\text{мдин}/\text{Å}$  для производных натрия, лития, калия и магния соответственно<sup>38, 46</sup>. Как следует из приведенных величин, эта связь уступает по прочности связи C — металл в аналогичных алкильных производных; так, сильная постоянная связи C—Li в  $\text{CH}_3\text{Li}$  равна 0,78  $\text{мдин}/\text{Å}$ <sup>12</sup>.

В ИК-спектрах эфирных растворов аллильных соединений Li и Mg вместо полосы 600  $\text{см}^{-1}$  (свойственной им в твердом состоянии) наблюдаются две полосы — 580 и 630  $\text{см}^{-1}$ , что приписано<sup>38</sup> эффекту ассоциации. ИК-спектр магнийорганического соединения кротильного типа, полученного из бутадиена и Mg в среде ТГФ<sup>51</sup>, содержит в области  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  полосы 1590 и 1615  $\text{см}^{-1}$ , которые авторы относят к комплексам с ТГФ, различающимся степенью сольватации (отмечая, однако, что отгонка ТГФ не вызывает изменений в ИК-спектре данной системы)<sup>51</sup>.

Заслуживают внимания результаты оценки зависимости относительной прочности связи C — металл от природы заместителя, выполненной на примерах алкил- и алкенилпроизводных лития<sup>52</sup>. В качестве критерия оценки была использована энталпия алкоголиза ( $\Delta H$ ) эфиратов различных соединений RLi. Полученные величины, при расчете которых учитывались степень ассоциации исходных соединений и сольватационные эффекты, свидетельствуют о пониженной прочности указанной связи в 2-пропениллитии по сравнению с другими изученными соединениями:

R	Этил	Аллил	<i>транс</i> -Пропенил	2-Пропенил
$\Delta H$ , ккал/моль	$-7,1 \pm 1,3$	$4,3 \pm 1,3$	$5,4 \pm 0,5$	$20,1 \pm 2,8$

### III. «ЖИВУЩИЕ» ПОЛИМЕРЫ

#### 1. Неполярные цепи с литиевым противоионом

Для изучения систем, моделирующих активные центры анионной полимеризации неполярных мономеров, широко применяется метод ЯМР, позволяющий получить информацию о структуре концевого звена, распределении в нем зарядов и о типе связи C — литий. В качестве моделей такого рода изучены низкомолекулярные аддукты, образующиеся при взаимодействии диеновых мономеров ( $M$ ) и *втор*- или *трет*-бутиллития при отношении  $M : \text{BuLi} \sim 1$ . В ряде работ<sup>53—56</sup> для исключения влияния предшествующих звеньев, осложняющих спектры ЯМР, использованы «живущие» олигомеры, содержащие дейтерированные мономерные звенья в основной цепи и недейтерированное концевое звено.

Из величин химических сдвигов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -протонов звена  $\sim \overset{\delta}{\text{CH}_2}=\overset{\gamma}{\text{CH}}-\overset{\beta}{\text{CH}}-\overset{\alpha}{\text{CH}_2}\text{Li}$  следует, что в неполярных средах большая часть заряда находится на  $\alpha$ -C-атоме, при наличии некоторой доли отрицательного заряда на  $\gamma$ -C-атоме. В полярной среде наблюдается высокопольный сдвиг сигнала  $\gamma$ -Н и низкопольный  $\alpha$ -Н, что свидетельствует об увеличении электронной плотности на  $\gamma$ -C-атоме. Байуотер<sup>6</sup>, изучая спектры ЯМР алкенильных соединений лития, показал, что в среде ТГФ аллильной группе аллиллития свойственна структура симметричного аниона с гибридизацией типа  $sp^2$ . Как следует из данных для кротиллития, введение заместителя нарушает симметрию аниона при сохранении типа гибридизации. В спектре  $^{13}\text{C}$  кротиллития химические сдвиги  $\alpha$ - и  $\gamma$ -C-атомов отличаются от соответствующих величин для аллиллития на  $-14,7$  и  $+18,7$  м. д. Аналогичный эффект обнаружен для моделей «живущих» цепей с концевыми звеньями бутадиена и изопрена, в качестве которых были использованы аддукты *трет*-BuLi с соответствующими мономерами. Эти аддукты были изучены в неполярной среде, что привело к заметному изменению характера гибридизации от  $sp^2$  к  $sp^3$ . В частности, бутадиенильное производное содержит на  $\gamma$ -C-атоме только  $\sim 1/3$  заряда по сравнению с  $\gamma$ -C-зарядом аллиллития.

Основные результаты, полученные в работе<sup>6</sup>, приведены ниже ( $\Delta$  — разность между химическими сдвигами  $\delta_{\text{RН}}-\delta_{\text{RLi}}$ , м. д.):

R	Раство- ритель	$\Delta$ , м. д.		
		$\alpha$ -C	$\beta$ -C	$\gamma$ -C
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	ТГФ	31,7	13,6	-64,8
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	ТГФ	17,0	19,5	-46,1
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	5,3	16,2	-25,2
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	3,9	17,2	-21,6

Общая сводка данных ПМР, характеризующих химические сдвиги протонов при  $\alpha$ - и  $\gamma$ -углеродных атомах в низкомолекулярных литийорганических соединениях с концевыми звеньями диеновых мономеров, приведена в табл. 7, 8. Несмотря на их обилие, в литературе нет единого мнения относительно типа и состояния концевого звена. Все же достаточно общим является вывод о его структуре 1,4 (или, для изопрена, 4,1) при ограниченном вращении вокруг связи  $\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma$ , обусловливающем существование *цис*- и *транс*-изомеров. В полярной среде (в отличие от неполярной) *цис*- и *транс*-структуры находятся в равновесии, причем, как показано на примерах бутадиена<sup>60</sup> и изопрена<sup>58, 61</sup>, при  $\sim -70^\circ$  преобладает *цис*-структура.

Мортон<sup>62</sup> допускает существование в неполярной среде двух типов активных центров диенильных «живущих» цепей — локализованного (с  $\sigma$ -связью  $\text{C}—\text{литий}$ ), ответственного за образование звеньев 1,4, и делокализованного, образующего звено 1,2. Прямые доказательства наличия  $\pi$ -аллильной структуры для подобных агентов в неполярной среде отсутствуют. Тем не менее, по Мортону, содержание винильных звеньев в цепях соответствующих диеновых полимеров может рассматриваться как косвенное указание на присутствие недетектируемых методом ЯМР количеств активных центров  $\sigma$ -аллильного типа. Согласно этой точке зрения, *цис* — *транс*-изомеризация протекает через структуру  $\sim \overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}}(\text{Li})\overset{1}{\text{CH}}=\overset{1}{\text{CH}_2}$ , в которой существует свободное вращение по связи  $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ . Мортон основывает свое предположение на характере спектров ПМР олигопентадиениллития (ОПЛ) в бензоле<sup>55</sup>, он приписывает химические сдвиги 3,1 м. д.  $\gamma$ -протону (см. табл. 7) и делает вывод (по аналогии с данными для олигобутадиениллития в ТГФ) о

ТАБЛИЦА 7  
Химические сдвиги ПМР ( $\Delta$ ) в модельных соединениях  $RM_nLi$ , полученных под действием *tr*-*tert*-*BuLi*

M	n	t, °C	Растворитель	Δ, м. д.			Ссылки
				α-CH <sub>2</sub>	γ-CH		
Бутадиен	1,2	20	метилциклогексан — ТГФ (1:1)	цис 1,09	3,40	56	
Бутадиен	1	30	толуол- <i>d</i> <sub>8</sub>	транс 1,18 цис 0,811 транс 0,775	3,68 4,50 4,64	57	
Бутадиен	1	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	0,6	4,6	56	
Бутадиен	1	30	ТГФ- <i>d</i> <sub>8</sub>	цис 1,19 транс 1,29	3,35 3,63	57	
Бутадиен	1	0	ТГФ- <i>d</i> <sub>8</sub>	1,2	3,5	56	
Бутадиен	1	20	ТГФ- <i>d</i> <sub>8</sub>	цис 1,1 транс 1,2	3,0	53 *	
Бутадиен	3—4	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	1,25	4,55	36	
Бутадиен	3—4	20	ДМЭ	1,20	3,0—3,75	36	
Изопрен **	1	25	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	619	236	58	
	1	0	ТГФ	631	403		
	1	60	ТГФ	621	363		
Изопрен	5	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	0,45	4,8	54	
2-Этилбутадиен	1	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	цис — транс —	4,72 *** 4,55 ***	59	
Фенилбутадиен	1	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	цис 0,5—2 транс —	4,70 4,95	59	
2, 3-Диметилбутадиен	1	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	цис 0,8	—	36	
цис-Пентадиен-1,3	1	20	бензол бензол+ДЭЭ	2,9 4,0	5,5 3,9	36	
транс-Пентадиен-1,3	2,7	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	—	3,1 ****	55	
2-Метилпентадиен-1,3	1	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	цис 0,8 транс —	4,6 4,3	59	
Гексадиен-2,4	2,2	20	бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	—	3,1	55 *****	

\* Инициатор — дейтерированный этиллитий.

\*\* Химические сдвиги даны относительно бензола.

\*\*\* Триплеты.

\*\*\*\* Инициатор — изопропиллитий.

\*\*\*\*\* Инициатор — *tert*-*BuLi*.

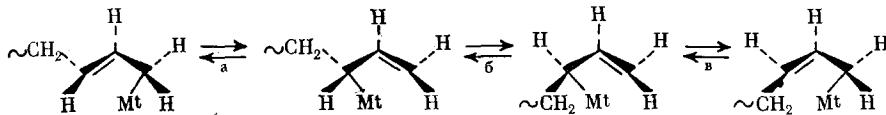
ТАБЛИЦА 8

Химические сдвиги ПМР ( $\Delta$ ) в модельных соединениях  $RM_nM'_mLi$ , полученных под действием  $C_2D_5Li$ . Измерения выполнены в бензоле-*d*<sub>6</sub> при 20°C

M	n	M'	m	Δ, м. д.		Ссылки
				α-CH <sub>2</sub>	γ-CH	
Бутадиен- <i>d</i> <sub>6</sub>	20	бутадиен- <i>H</i> <sub>6</sub>	2,4	0,8	4,75	53
Бутадиен- <i>d</i> <sub>6</sub>	20	изопрен- <i>H</i> <sub>8</sub>	8,8	0,87	4,75	54
Бутадиен- <i>d</i> <sub>6</sub>	20	2,3-диметилбутадиен- <i>H</i> <sub>10</sub>	2	0,7	—	54

π-аллильном типе структуры концевого звена ОПЛ; величина химического сдвига для  $\alpha$ -протона при этом не приводится. Долинская<sup>36</sup>, установившая для химических сдвигов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -протонов цис-ОПЛ в бензоле величины 2,9 и 5,5 м. д. соответственно, делает заключение о другом механизме изомеризации, а именно через делокализованную структуру (I)

со свободным вращением вокруг связи  $C_8-C_1$  (см. выше); такая структура согласуется с данными той же работы<sup>36</sup> об изменении химических сдвигов ОПЛ при переходе от неполярной среды к полярной (см. табл. 7). Глейз и сотр.<sup>63, 64</sup> допускают возможность осцилляции атома металла между двумя потенциальными минимумами для каждого из геометрических изомеров (равновесия *a* и *b*); изомеризация (равновесие *b*) существенна только для производных магния при повышенной температуре:



Заметим, что все результаты, приведенные для неполярных сред, относятся к ассоциированным литийалкенилам. В полярных средах, по-видимому, образуются мономерные формы  $RM_nLi \cdot \text{ЭД}$ . По природе они должны заметно отличаться от мономерных форм  $RM_nLi$ , являющихся, согласно общепринятым представлениям, наиболее активными при полимеризации ненасыщенных мономеров в углеводородной среде.

В<sup>65</sup> впервые использован метод ИК-спектроскопии для изучения соединений, моделирующих активные центры реакций анионной полимеризации. В ИК-спектре продукта взаимодействия *трет*-BuLi с бутадиеном авторы обнаружили полосы поглощения 1597 и 1577  $\text{см}^{-1}$  и отнесли их к колебаниям  $C=C$ -связи концевых звеньев *цис*- и *транс*-структур соответственно. Дальнейшее развитие эти исследования получили в работах<sup>66-68</sup> и<sup>69-71</sup>. В частности, при детальном изучении олигобутадиениллития (ОБЛ), полученного под действием *втор*-BuLi, обнаружена зависимость интенсивности полос поглощения 1602 и 1580  $\text{см}^{-1}$  от исходного отношения мономер : инициатор и от температуры. Из анализа ИК-спектров искусственных смесей инициатора и ОБЛ следует, что последняя полоса относится к смешанным ассоциатам (ОБЛ)<sub>3</sub>·BuLi (см. рис. 3).

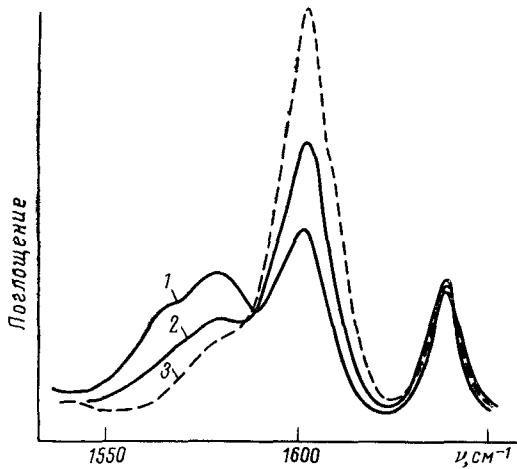


Рис. 3. ИК-спектры искусственной смеси (1 : 1) ОБЛ — *втор*-BuLi (1, 2) и ОБЛ (3) в изооктане<sup>17</sup> при  $-31$  (1),  $-1,5$  (2) и  $-31^\circ\text{C}$  (3)

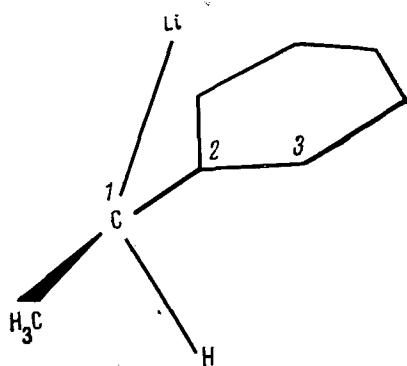


Рис. 4. Оптимизированная геометрия модельного активного центра  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Li})\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>60</sup>. Расстояние  $\text{Li}-\text{C}$ : 1 — 2,1; 2 — 2,2; 3 — 2,2 Å

ТАБЛИЦА 9

Отнесение основных полос поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах олигобутадиениллития (ОБЛ) и его дейтерозамещенных (ОБЛ- $d_n$ )<sup>71</sup>

C—Li	$\alpha=\text{CH}_2$	$\alpha\text{-CH}_2+\text{=CH}$	$=\text{CH}$	C—Li	$\alpha\text{-CH}_2$	$\alpha=\text{CH}_2+\text{=CH}$	$=\text{CH}$
			ОБЛ			ОБЛ- $d_4$ (1,1', 4,4')	
430 ср.	600 с.	775 с.	895 с.	427 ср.	525 с.	670 с.	817 ср.
482 ср.				475 ср.			
		ОБЛ- $d_2$ (2,3)				ОБЛ- $d_6$	
425 ср.	582 с.	758 с.	770 пл.	425 ср.	515 с.	633 с.	695 с.
475 ср.	850 ср.			475 ср.	766 сл.		

О б о з н а ч е н и я: с—сильная полоса поглощения, ср.—средняя, сл.—слабая, пл.—плечо.

Метод ИК-спектроскопии был затем использован для более детального изучения ОБЛ и распространен на исследование других «живущих» цепей с литиевым противоионом<sup>67-76</sup>. Наиболее полное отнесение полос поглощения в ИК-спектре ОБЛ, основанное на изотопном замещении  $^7\text{Li}$  на  $^6\text{Li}$  и на избирательном дейтерировании бутадиена, выполнено в работах<sup>69-71</sup>. Характеристики концевого звена ОБЛ и его дейтероаналогов для области 400—1200  $\text{см}^{-1}$ , приведенные в табл. 9, демонстрируют существенный вклад деформационных колебаний группы  $\alpha\text{-CH}_2$  в полосы 600, 775, 850 и 940  $\text{см}^{-1}$ . Фактор изотопного сдвига большинства полос в ИК-спектрах дейтеропроизводных не превышает 1,2. Это свидетельствует о сильном смешении колебаний групп  $\alpha\text{-CH}_2$  и  $=\text{CH}$ , которое снижает характеристичность неплоских колебаний  $=\text{CH}$  в концевых звеньях. По-видимому, полосы 895 и 695  $\text{см}^{-1}$  в ОБЛ и ОБЛ- $d_6$  соответственно относятся к *транс*-структуре концевого звена.

Полоса валентных колебаний двойной связи концевого звена чувствительна к характеру дейтерирования:

Соединение	ОБЛ- $\text{H}_4$	ОБЛ- $d_2$ (2,3)	ОБЛ- $d_4$ (1,1', 4,4')	ОБЛ- $d_6$
$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{см}^{-1}$	1602	1568	1594	1564

Она одиночна (отмечено лишь слабое плечо при 1580  $\text{см}^{-1}$ ) \*, что указывает на преимущественное наличие структуры одного типа. Направление сдвига при дейтерировании согласуется с данными ЯМР и 1,4-структурой концевого звена.

Аналогичным образом исследованы олигоизопрениллитий (ОИЛ)<sup>72, 73</sup> и олиго-2,3-диметилбутадиениллитий (ОДМБЛ)<sup>75</sup>. Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) полос поглощения концевых звеньев ОИЛ и ОДМБЛ (в изооктане) приведены ниже:

Соединение	C—Li	$=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} ; =\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$	$\alpha\text{-CH}_2$	$\text{C}=\text{C}$	Ссылки
ОИЛ	455, 475	575	600	1600	72
ОИЛ- $d_4$ (1,1', 4,4')	455, 475	500	540	1600	73
ОДМБЛ	445, 495	560	595	1600	74, 75

Заметим, что низкочастотное плечо, свойственное ОБЛ, в случаях ОИЛ и ОДМБЛ отсутствует. Это свидетельствует о более однородном характере структуры концевых звеньев ОИЛ и ОДМБЛ, очевидно, имеющих строение *транс*-4,1.

\* Это плечо может в принципе относиться к другой структуре концевого звена, ответственной за образование звеньев 1,2 в полимере; ее вклад не превышает 10%.

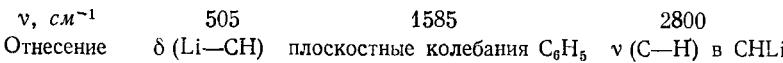
ТАБЛИЦА 10

ЯМР-характеристики концевых звеньев живущих цепей стирола и  $\alpha$ -метилстирола с литиевым противоионом

Соединение	Растворители (действительные)	Химические сдвиги сигналов протонов при C-атомах (м. д.)			Заряды на C-атомах ядра			Ссылка
		o-	m-	n-	o-	m-	n-	
ОСтЛ	бензол	5,98	6,53	5,52	-0,11	-0,06	-0,16	77
ОСтЛ	ТГФ	5,87	6,32	5,12	-0,12	-0,08	-0,19	
ОМСтЛ	бензол	5,67	6,23	4,66	-0,16	-0,09	-0,24	77
ОМСтЛ	ТГФ	5,57	6,10	4,46	-0,17	-0,10	-0,26	
ОМСтЛ *	бензол	109,4	129,0	97	-0,13	-0,01	-0,19	6

\* Химические сдвиги сигналов ядер  $^{13}\text{C}$ .

Различные спектроскопические характеристики получены для олигостирил- и олиго- $\alpha$ -метилстириллития (ОСтЛ и ОМСтЛ). На основании спектров ПМР сделано заключение, что не менее половины заряда анионного компонента сосредоточено на фенильном ядре  $^6, 77-79$ , доля этого заряда возрастает при переходе от бензола к ТГФ (см. табл. 10). В работе  $^{76}$ , посвященной исследованию ИК-спектров ОСтЛ, приведены следующие характеристики концевого звена:



Значительное отличие интенсивности полосы поглощения при  $1585 \text{ см}^{-1}$  в концевом звене ОСтЛ по сравнению с данными для внутренних звеньев (в  $\sim 10$  раз) свидетельствует о взаимодействии концевого фенильного ядра с противоионом. Этот вывод согласуется с результатами квантовохимического расчета модельного соединения  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Li})\text{C}_6\text{H}_5$ , выполненного методом ППДП/2  $^{80}$ , в соответствии с которым атом лития в оптимизированной структуре существенно сближен с группой  $\text{C}_6\text{H}_5$  (рис. 4); см. также ниже.

К аналогичному выводу пришли Вике и Эльгерт  $^{81}$  при изучении спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{Li}$ , моделирующего концевое звено растущей цепи  $\alpha$ -метилстирола. Предложенная в работе  $^{81}$  ориентация атома лития по отношению к фенильному ядру в принципе совпадает с геометрией, приведенной на рис. 4.

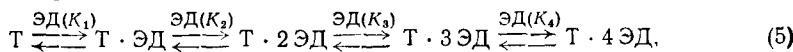
## 2. Комплексы соединений $\text{RM}_n\text{Li}$ с электронодонорами

В настоящем разделе рассмотрены результаты изучения взаимодействия углеводородных «живущих» цепей с небольшими количествами ЭД в неполярных средах. В этих условиях монодентатные доноры, образуя комплексы различной стехиометрии, не вызывают разрушения ассоциатов «живущих» цепей. Так, по данным изотермической дистилляции и кондуктометрии  $^{82}$ , тетramer олигобутадиениллития (T), реагируя с ТГФ в изооктане, образует при комнатной температуре комплексы состава T·4 ТГФ и T·8 ТГФ. Из измерения электропроводности второго из этих комплексов следует, что константа его ионной диссоциации составляет  $10^{-13} \text{ моль/л}$ . На основании данных о диэлектрической проницаемости тетрамера ОБЛ и его комплексов получены следующие значения дипольных моментов:



Столь высокие значения указывают на несимметричность тетрамера ОБЛ, возрастающую при переходе к его комплексам.

Значительная информация получена при изучении механизма комплексообразования «живущих» олигомеров с ЭД методом ИК-спектротермии<sup>67-76, 83</sup>. При отношениях ЭД/Li, обеспечивающих образование комплексов состава 1:1, в случаях ДМЭ<sup>69</sup>, ДММ<sup>83</sup> и ТГФ<sup>69-71</sup>, ИК-спектры в области валентных колебаний связи C=C концевого звена практически совпадают: полоса поглощения 1600  $\text{см}^{-1}$  ступенчато смещается по мере увеличения концентрации ЭД до 1570  $\text{см}^{-1}$ . Качественно аналогичные эффекты описаны в работах<sup>67, 68</sup>, посвященных комплексообразованию полибутадиениллития с ТГФ и ТЭА. Такое смещение соответствует переходам типа



причем  $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$ . По-видимому, низкочастотный сдвиг полосы  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  обусловлен частичной делокализацией двойной связи при комплексообразовании противоположной «живущей цепи» с ЭД. Полоса 1570  $\text{см}^{-1}$  может быть с достаточной определенностью отнесена к комплексу Т·4 ЭД. Перекрывание полос, характеризующих каждый из индивидуальных комплексов, пока не позволило определить значения отдельных констант  $K_1-K_4$ ; оценены лишь некоторые усредненные значения констант комплексообразования ( $K_{\text{к}}$ ).

Полученные спектроскопические и термодинамические характеристики для нескольких систем рассматриваемого типа приведены в табл. 11. Остановимся на них несколько подробнее и дополним их данными, не вошедшими в табл. 11. Увеличение отношения ЭД:ОБЛ до 10 не меняет характера ИК-спектра для ДМЭ и ДММ, но вызывает в случае ТГФ появление новой полосы в области  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  (1555  $\text{см}^{-1}$ ) и резкое падение интенсивности полосы 450  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к связи C—Li<sup>71</sup>; эти изменения приписаны уменьшению степени ассоциации ОБЛ под действием избытка ТГФ. Понижение температуры в последней из указанных систем до  $-100^{\circ}$  вызывает появление новой интенсивной полосы (447  $\text{см}^{-1}$ )<sup>71</sup> в области валентных колебаний связи C—Li и двух весьма интенсивных полос (550 и 607  $\text{см}^{-1}$ ), в области деформационных колебаний связи C—H, вместо прежней полосы относительно малой интенсивности при 600  $\text{см}^{-1}$ . Такие изменения могут быть объяснены либо перестройкой в группе  $\alpha\text{-CH}_2\text{Li}$ , обусловленной актами ассоциации—диссоциации<sup>71</sup>, либо, если исходить из полученных другими методами данных (методами ЯМР<sup>60</sup>, УФ<sup>85</sup>-спектротермии и химическим путем<sup>61</sup>), *цик*—*транс*-переходами в концевом звене.

Комплексообразование ТГФ с ОИЛ<sup>72, 73</sup> протекает несколько слабее, чем с ОБЛ. Ступенчатое низкочастотное смещение  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  достигает предела (1570  $\text{см}^{-1}$ ) при эквимолярном отношении реагентов в комплексе и не меняется вплоть до отношения ЭД:ОИЛ в реакционной смеси, равном 10. Только при использовании ТГФ в качестве растворителя наблюдается смещение полосы 1570 до 1575  $\text{см}^{-1}$ ; прежние полосы, относящиеся к связи C—H, исчезают, и появляется одиночное интенсивное поглощение при 690  $\text{см}^{-1}$ . По-видимому, в среде ТГФ образуются комплексы типа ОИЛ·*n*ЭД, находящиеся в мономерной форме; к такому же заключению пришли авторы работы<sup>86</sup>, которые изучали аналогичную систему методом УФ-спектротермии.

Иное действие на концевое звено ОИЛ оказывает бидентатный донор глим<sup>84</sup>. Уже при отношении глим:ОИЛ=4 при низкой температуре образуются неассоциированные комплексы состава ОИЛ·2 ЭД (от-

ТАБЛИЦА II

Комплексообразование в системах  $M_nLi$ —ЭД—неполярный растворитель при 20° С

M	ЭД	Отношение ЭД:Li	$\nu_{C=C}, \text{см}^{-1}$	$K_K, \text{л/моль}$	$-\Delta H, \text{ккал/моль}$	Ссылки	
Бутадиен	ДМЭ	1	1570—1580 (1602) *	8 **	7 **	69	
Бутадиен	ТГФ	1	1565—1580 (1602) *	20 **	9 **	70, 71	
Бутадиен	ТГФ	10	1555—1580	—	—	70, 71	
Бутадиен	ДММ	1	1570 (1602) *	3	3	83	
Бутадиен	ТМЭД	1	1525, 1550	—	—	88	
Изопрен	ТГФ	1	1570 (1602) *	8,5	4	72	
Изопрен	ТГФ	30 ***	1575	—	—	72	
Изопрен	Диметоксиэтан	1	1570	—	—	73	
Изопрен	Диметоксиэтан	4	1590	3,5	5 ****	84	
Изопрен	Диметоксиэтан	10	1530—1585	—	—	84	
Изопрен	ТМЭД	1	1570 *****	—	—	87	
2,3-Диметил-бутадиен	ТМЭД	1	1528 (1582)	—	1,0	2,0	74
2,3-Диметил-бутадиен	ТГФ	4	1528 (1582)	—	—	75	
			1580 (1602) *	—	—		

\* Характеристика незакомплексованной части «живущих» цепей.

\*\* Величины рассчитаны по данным работы<sup>69, 70</sup>.

\*\*\* ТГФ использован как реакционная среда.

\*\*\*\* Величина отвечает комплексу состава ОИЛ<sub>2</sub>·2 ЭД.\*\*\*\*\* Данные уточнены после опубликования работы<sup>84</sup>.

существие ассоциации установлено вискозиметрическим методом). Последним, однако, отвечает более высокочастотная полоса поглощения связи  $C=C$  концевого звена ( $1590 \text{ см}^{-1}$ ), чем в случае комплексов с участием ТГФ.

Сопоставим теперь результаты, относящиеся к комплексообразованию различных олигодиениллитиевых производных с ТМЭД. Наиболее простая картина наблюдается в случае ОИЛ<sup>73, 87</sup>. Полоса  $\nu_{C=C}$  при отношении исходных реагентов, равном 1, смещается до  $1570 \text{ см}^{-1}$ , что отвечает комплексу состава 1:1, увеличение концентрации ТМЭД и понижение температуры не вызывают сдвига этой полосы. Следовательно, уже при эквимолярном отношении ОИЛ и ТМЭД образуется прочный комплекс определенного типа (по-видимому, в мономерной форме). К сходному выводу приводят УФ-спектры той же системы; для них характерен один максимум при  $330 \text{ нм}$ , не зависящий от температуры и от избытка ТМЭД. Для комплексов других олигодиениллитиевых соединений с ТМЭД в области  $\nu_{C=C}$  характерны следующие полосы поглощения: ОБЛ<sup>88</sup> — 1528 и  $1550 \text{ см}^{-1}$ , ОДМБЛ<sup>74, 75</sup> — 1528 и  $1582 \text{ см}^{-1}$ . Высокой прочностью отличается первый из этих комплексов, ИК-спектры которого (так же, как и УФ-спектры;  $\lambda_{\text{макс}}=320 \text{ нм}$ ) не проявляют чувствительности к избытку ТМЭД и к изменению температуры. При отношении ТМЭД:Li=1 образуются комплексы состава 1:1, находящиеся в растворе в мономерной форме<sup>88</sup>. Гораздо меньшую способность к комплексообразованию проявляет ОДМБЛ. Из анализа ИК-спектров, полученных для разных отношений ТМЭД:ОДМБЛ (от 0,27 до 4,6), следует<sup>74, 75</sup>, что полного координационного насыщения тетрамера в данных условиях не достигается; зафиксировано только образование комплексов состава  $(\text{ОДМБЛ})_4 \cdot \text{ТМЭД}$  и  $(\text{ОДМБЛ})_2 \cdot 2 \text{ ТМЭД}$ .

Согласно изложенным выше данным, прочность комплексов рассматриваемых соединений с ЭД убывает в ряду ОБЛ>ОИЛ>ОДМБЛ, что, по-видимому, обусловлено прежде всего пространственным строением акцепторов.

Спектроскопические эффекты, наблюдаемые в системах ОСтЛ—ЭД, отличаются от описанных для диеновых производных. Для характеристики фенильного ядра наблюдается высокочастотный сдвиг полосы 1585 до 1590  $\text{см}^{-1}$ <sup>76</sup>. По-видимому, такой результат обусловлен нарушением специфического взаимодействия лития с ароматическим ядром (см. выше о характеристиках концевого звена ОСтЛ). Заметим, что аналогичное высокочастотное смещение  $\nu_{\text{C}-\text{C}}$  наблюдалось<sup>89</sup> при введении диэтилового эфира в углеводородный раствор  $\gamma$ -бутениллития, образующего в отсутствие ЭД внутримолекулярный  $\pi$ -комплекс.

Авторы работы<sup>90</sup> изучили прочность комплексов ОБЛ, ОИЛ и ОПЛ с ДМЭ, ДЭЭ и с дизопропиловым эфиром (ДИПЭ) методом ГЖХ. Рассчитывалась величина  $K_1$  (см. уравнение (5)), так как по условиям метода хроматографируемый ЭД содержится в бесконечном разведении по отношению к олигомерам. Полученные характеристики согласуются с рядами активности акцепторов ОБЛ>ОИЛ>ОПЛ и доноров ДМЭ>>ДЭЭ>ДИПЭ. Из большого числа величин, приведенных в<sup>90</sup>, ограничимся данными для комплексов литийалкенилов с ДМЭ:

Акцептор	ОБЛ	ОИЛ	ОПЛ
$K_1, \text{л/моль (20}^{\circ}\text{)}$	305	211	204
$-\Delta H, \text{ ккал/моль}$	8,6	7,7	7,3

Изучение продуктов дезактивации «живущих» олигомеров диенового ряда подтвердило структуру 1,4 (4,1) концевого звена и показало, что закрепление структуры цепи происходит на стадии роста только на предпоследнем звене<sup>91-93</sup>. На структуру концевого звена, помимо природы мономера и растворителя, влияет и природа дезактивирующего агента<sup>93-95</sup>; как полагают авторы работы<sup>93</sup>, реакция обрыва протекает при этом через стадию комплексообразования.

### 3. Производные натрия, калия и магния

«Живущие» цепи с натриевым противоионом, отличающиеся ограниченней растворимостью в углеводородах, изучались преимущественно в полярных средах. Электронные спектры свидетельствуют о гораздо меньшей стабильности таких систем по сравнению с соответствующими литиевыми производными<sup>96</sup>, что проявляется в ряде необратимых реакций (перенос гидрид-иона на противоион<sup>97</sup>, внутримолекулярный перенос протона<sup>98</sup>, образование алкоголятов<sup>99, 100</sup>, металляция растворителя<sup>101</sup>). Отмечается также *цис*—*транс*-изомеризация концевого звена<sup>64, 85</sup>. Натриевые производные диенов в среде ТГФ при комнатной температуре менее стабильны, чем стирольные<sup>101, 102</sup>, но в области низких температур ( $-30^{\circ}$ ) наблюдается противоположный эффект<sup>101, 103</sup>. Эти особенности определяют температурные и временные границы экспериментального исследования рассматриваемых агентов\*.

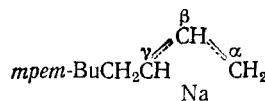
Авторы работы<sup>103</sup> показали, что натрий-бутадиеновые цепи устойчивее изопреновых, но как те, так и другие претерпевают при выдерживании в ТГФ изменения (некоторые из них обратимы), проявляющиеся в электронных спектрах. Так, для бутадиенильных и изопренильных производных натрия обнаружены смещения также  $\lambda_{\text{макс}}: 293 \rightleftharpoons 384 \rightarrow 435$  и  $308 \rightleftharpoons 358 \rightarrow 435 \text{ нм}$  соответственно\*. Конечные продукты этих превращений не проявляют активности по отношению к диенам.

Химические сдвиги ПМР (*м. д.*) в неопентилаллиллитии (НПАЛ) и неопентилаллилнатрии (НПАН) приведены ниже (растворитель ТГФ)<sup>64, 60</sup>:

\* Ссылки на более ранние исследования Медведева и сотр., затрагивающие эти вопросы, приведены в<sup>101</sup>.

Соединение	цис-протон		транс-протон		Ссылки
	$\alpha$ -C	$\gamma$ -C	$\alpha$ -C	$\gamma$ -C	
НПАН	1,52	2,85	—	3,55	64
НПАЛ	1,19	3,35	1,29	3,63	60

Из приведенных данных следует, что НПАН имеет более ионный характер. Температура, при которой вращение вокруг связи  $C_\beta-C_\gamma$  в структуре



затормаживается (в шкале времени ЯМР), оказалась равной  $-20^\circ$  для НПАН и  $-55^\circ$  для НПАЛ, что свидетельствует о более высоком порядке связи  $C_\alpha-C_\beta$ , т. е. о большей ионности связи  $C-Na$  по сравнению с  $C-Li$ . Различие в УФ-характеристиках НПАЛ и НПАН ( $\lambda_{\text{макс}} 293$  и  $278 \text{ нм}$  соответственно<sup>60, 63</sup>), противоречащее представлению о том,

ТАБЛИЦА 12

Структура продуктов гидролиза неопентилаллильных производных лития, натрия и магния (НПАМ)

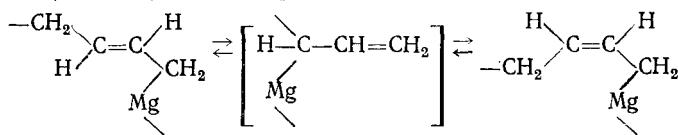
Соединение	Растворитель	Содержание звеньев, %			Ссылка
		1,4-транс	1,4-цис	1,2	
НПАН	ТГФ	27	54	20	64
НПАЛ	<i>n</i> -пентан	75	23	2	57
НПАЛ	ДЭЭ	68	21	41	60
НПАЛ	ТГФ	49,4	36,9	13,7	
НПАМ	<i>n</i> -пентан	42,7	19,2	38,1	63
	ДЭЭ	17,7	11,7	70,5	

затормаживается (в шкале времени ЯМР), оказалась равной  $-20^\circ$  для НПАН и  $-55^\circ$  для НПАЛ, что свидетельствует о более высоком порядке связи  $C_\alpha-C_\beta$ , т. е. о большей ионности связи  $C-Na$  по сравнению с  $C-Li$ . Различие в УФ-характеристиках НПАЛ и НПАН ( $\lambda_{\text{макс}} 293$  и  $278 \text{ нм}$  соответственно<sup>60, 63</sup>), противоречащее представлению о том, что связям с большей полярностью свойственно поглощение в более длинноволновой области, Глейз объясняет повышенной долей цис-формы в НПАН по сравнению с НПАЛ; для цис-форм характерно поглощение в области более низких длин волн<sup>100, 101</sup>. Этот вывод подтверждается результатами анализа соответствующих продуктов гидролиза (см. табл. 12). Изменения УФ-спектров полибутилдиенильных цепей с литиевым и натриевым противоионами при введении мономера при низкой температуре (в ТГФ) Гартон и Байутер<sup>85</sup> объясняют изомеризацией концевого звена. При этом более стабильным цис-формам приписаны полосы поглощения 285 и  $336 \text{ нм}$ , а возникающие при введении мономера полосы 320 и  $350 \text{ нм}$  — транс-формам  $Li$ - и  $Na$ -производных соответственно.

Изучение «живущих» цепей с калиевым противоионом осложнено еще более интенсивными необратимыми изменениями, протекающими даже при  $-70^\circ$ <sup>85</sup>. Басова и др.<sup>67, 68</sup> изучали полибутилдиенилнатрий (ПБН) и полибутилдиенилкалий (ПБК) в углеводородной среде методом ИК-спектроскопии. В области валентных колебаний концевой  $C=C$ -связи найдены следующие полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ): ПБН — 1555 (основная), 1535 и 1570 (плечи); ПБК — 1570 (основная), 1535 и 1555 (плечи). Эти характеристики свидетельствуют о большей степени делокализации указанной связи в ПБН и ПБК по сравнению с литиевым производным (см. выше). Полосу 1555  $\text{см}^{-1}$  в случае ПБН авторы приписывают присутствию некоторого количества алкооксида лития, образующегося в ходе синтеза<sup>68</sup> и взаимодействующего с натриевым противоионом, и полагают, что на ПБК алкооксид лития может не оказывать влияния в связи с низкой акцепторной способностью калия<sup>67, 68</sup>.

\* Данные для  $-40^\circ$ ; «живущие» полимеры получены под действием нафталиннатрия.

Состояние концевого алкенильного звена с магниевым противоионом описывает схема <sup>63</sup>, основанная на данных ПМР для раствора неопентил-аллилмагния (НПАМ) в ТГФ при комнатной температуре:



При пониженной температуре ( $\sim -40^\circ$ ) установление равновесия замедлено и различаются сигналы *цис*- и *транс*-изомеров, присутствующих в сравнимых количествах. Содержание звеньев разной структуры в продуктах гидролиза эфирного раствора НПАМ составило 17,7; 11,7 и 70,5% для звеньев 1,4-*транс*, 1,4-*цис*- и 1,2-соответственно. Следовательно, вывод относительно уменьшения содержания *цис*-звеньев с понижением ионности связи C—Mg находит подтверждение и в данном случае. В то же время содержание 1,2-звеньев в соединениях НПАЛ, НПАН и НПАМ не находится в прямой зависимости от электронной структуры соответствующих алкенильных звеньев (см. табл. 12).

#### 4. Производные полярных мономеров

Получение «живущих» цепей вида  $M_nMg$ , где M — полярный мономер, обычно затруднено из-за их меньшей устойчивости по сравнению с углеводородными цепями и ее побочных реакций, протекающих преимущественно на начальной стадии синтеза <sup>107</sup>. Побочные реакции могут быть практически устранены при использовании приема, состоящего в проведении взаимодействия углеводородных «живущих» цепей (например, бутадиеновых или стирольных) с малыми количествами полярных мономеров. При соблюдении определенных условий это обеспечивает введение в неполярную цепь нескольких концевых звеньев полярного мономера. Такой способ оказался особенно полезным в случаях акрилонитрила (АН) и метакрилонитрила (МАН), полимеры которых растворимы только в растворителях, склонных к необратимому взаимодействию с металлоорганическими соединениями (диметилформамид, диметилсульфоксид и т. п.). Получение спектроскопических и электрохимических характеристик цепей, отвечающих этим мономерам, возможно лишь для макромолекул, содержащих достаточно длинный неполярный блок. Некоторые из данных Цветанова и др. <sup>108, 109</sup> об электронных спектрах и константах диссоциации ( $K_d$ ) макромолекул указанного типа, состоящих из бутадиенового блока (40—50 звеньев) и 2—3 концевых звеньев АН, приведены ниже ( $25^\circ\text{C}$ ):

Растворитель	Изооктан		ТГФ		
	Mg	Mg	Li	Na	K
$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм	330,5	337,5	342	345	351
$10^9 K_d$ , моль/л	—	—	2,4	4,0	30,0

ИК-спектры аналогичных агентов со стирольным основным блоком, снятые в бензole ( $20^\circ\text{C}$ ) и в ТГФ ( $-40^\circ\text{C}$ ) <sup>110</sup>, свидетельствуют о существенном отличии полосы поглощения, относящейся к нитрильной группе фрагмента  $-\text{CH}(\text{CN})Mg$  от свойственной обычным нитрилам, в том числе полиакрилонитрилу (ПАН). Так, «живущие» цепи с противоионами Li, Na и K показывают поглощение в области  $2030$ — $2040\text{ cm}^{-1}$ , а ПАН — при  $2235\text{ cm}^{-1}$ . Первая из указанных полос относится к цепям, содержащим одно звено АН. Увеличение числа таких звеньев приводит к некоторому смещению этой полосы в высокочастотную область (в част-

ности,  $2032 \rightarrow 2040$  и  $2042 \rightarrow 2049 \text{ см}^{-1}$  для цепей с калиевым и литиевым противоионами соответственно) и к появлению новых полос, в том числе полосы, практически совпадающей с наблюдавшейся для невозмущенной нитрильной группы ( $2235 - 2240 \text{ см}^{-1}$ ).

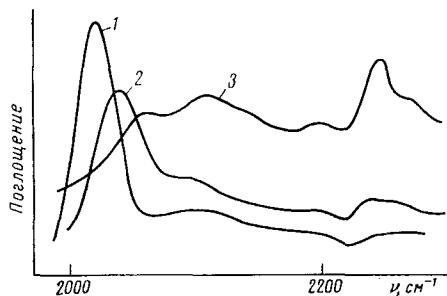
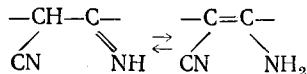


Рис. 5. ИК-спектры олигостирильных цепей с концевыми звеньями МАН и литиевым противоионом в бензоле при  $20^\circ\text{C}$ <sup>110</sup>. Исходное молярное отношение МАН : ОСтЛ: 1 — 1; 2 — 2,2; 3 — 5,5

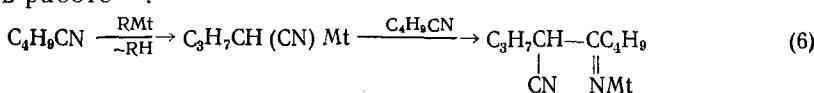
Вытекающий из этих результатов вывод о сильном взаимодействии противоиона с полярными группами макромолекулы согласуется с установленным в одной из цитированных работ<sup>109</sup> отсутствием ассоциации рассматриваемых цепей с литиевым противоионом в углеводородной среде (заключение основано на вискозиметрических данных), что отличает их от литийорганических соединений с неполярными заместителями. По-видимому, сильные внутримолекулярные взаимодействия исключают в данном случае межмолекулярные, ответственные за образование ассоциированных форм  $(\text{RLi})_n$ , типичных для литийалкилов и литийалкенилов. Этим же обстоятельством можно объяснить гораздо более низкие значения  $K_d$  (примерно на два порядка) по сравнению с аналогичными величинами для углеводородных цепей  $\text{M}_n\text{Mt}$ <sup>5</sup>.

Результаты, близкие к описанным, получены для МАН<sup>111</sup>. Использование в качестве исходного металлоорганического соединения олигостириллития позволило получить растворимые блоки «живущих» олигомеров, содержащих до шести звеньев МАН в цепи. Зависимость спектроскопических характеристик этих агентов от числа звеньев МАН иллюстрирует рис. 5.

Для корректного отнесения указанных полос поглощения и полос, лежащих в промежуточной области (между  $2100$  и  $2200 \text{ см}^{-1}$ ), были получены ИК-спектры модельных систем на основе валеронитрила (ВН) и триметилацетонитрила (ТН)<sup>110, 111</sup>. В числе металлоорганических компонентов этих систем использовался олигостириллитий. При отношении ВН : RMt = 1 (растворитель ТГФ) в ИК-спектре обнаруживаются полосы при  $2030$  (наиболее интенсивная) и  $2100 \text{ см}^{-1}$ . Повышение отношения ВН : RMt до трех приводит к исчезновению первой из этих полос и к существенному возрастанию интенсивности второй. Обработка этиловым спиртом реакционной смеси, полученной при отношении ВН : RMt = 3, вызывает появление спектроскопических характеристик, свойственных равновесной системе<sup>112</sup>:

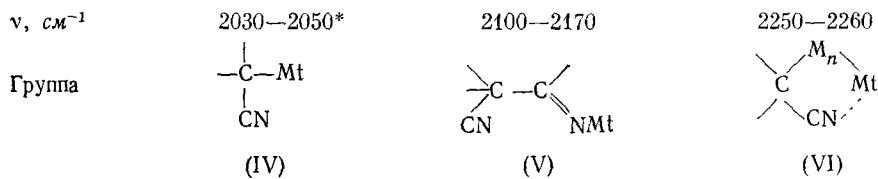


Это является прямым указанием на присутствие в исходной реакционной смеси имидонитрилов, образование которых описывает схема, предложенная в работе<sup>110</sup>:



Из данных, полученных для систем с участием ТН, представляют интерес взаимодействие ТН с активным агентом, содержащим концевое звено МАН. Пространственные затруднения исключают в данном случае протекание реакции типа (6) и ограничивают взаимодействие комплексообразованием, о чем свидетельствует появление новой полосы в высокочастотной области ( $2260\text{ см}^{-1}$ ), интенсивность которой возрастает при повышении концентрации любого из компонентов. Заметим, что небольшое плечо в той же области отмечается в ИК-спектре цепей с повышенным числом звеньев МАН (см. рис. 5); это можно приписать образованию внутримолекулярных комплексов противоиона с нитрильной группой полимерной цепи.

Изложенные результаты позволяют принять следующее отнесение полос в ИК-области для «живущих» цепей АН и МАН:



В реальных процессах анионной полимеризации АН образование макромолекул обеспечивают агенты (IV). Возникновению внутри- или межмолекулярных комплексов типа (VI), способных к превращению в имидонитрилы (V), благоприятствует проведение реакции в неполярных средах. Последовательность актов (IV)  $\rightarrow$  (VI)  $\rightarrow$  (V) обусловлена низкая эффективность инициирования в системах АН —  $\text{RMt}$  — углеводородный растворитель; образование имидов (V) практически равносильно кинетическому обрыву цепи. Протекание последней реакции легко обнаруживается по наличию карбонильных групп в дезактивированных полимерах и олигомерах АН<sup>114, 115</sup>.

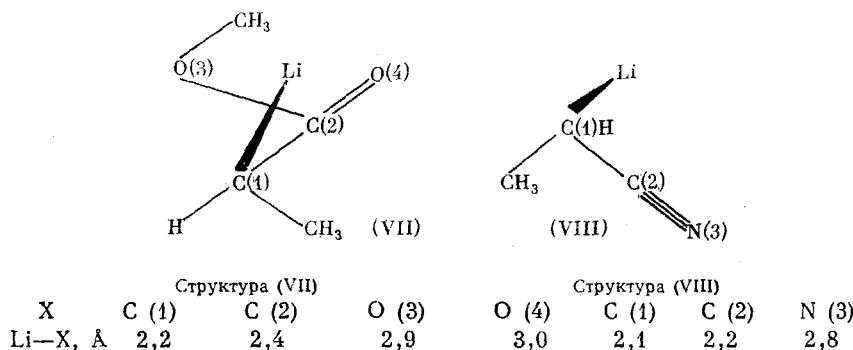
Труднее поддаются интерпретации ИК-спектры соединений, моделирующих анионные активные центры метилметакрилата (ММА). Лохманн и Лим<sup>116</sup>, синтезировавшие соединение  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{Li}$ , приписали обнаруженное для него в ТГФ поглощение в области  $1676\text{ см}^{-1}$  карбонильной группе; в исходном метилизобутирате этой группе отвечает поглощение при  $1730\text{ см}^{-1}$ . По данным<sup>117, 118</sup>, концевым звеньям MMA — Mt, где Mt = Li, Na, K, свойственно поглощение в области  $1605-1635\text{ см}^{-1}$  (в ТГФ). Згонником и др.<sup>119</sup> получены ИК-спектры продуктов взаимодействия различных соединений RLi с MMA в неполярных средах. Обнаружены следующие области поглощения, относящиеся к концевым звеньям:  $1620-1645$ ,  $1670-1680$  и  $1710-1755\text{ см}^{-1}$ . Последняя из них возможно обусловлена образованием внутри- и межмолекулярных комплексов, аналогичных отмеченным выше для «живущих» цепей АН (см. структуру (VI)).

По данным<sup>120</sup>, величины  $K_d$  для «живущих» цепей MMA с противоионами Li и K составляют  $0,44 \cdot 10^{-9}$  и  $0,21 \cdot 10^{-9}$  соответственно (ТГФ,  $-78^\circ$ ). Близкие по порядку величины получены<sup>121</sup> для «живущих» цепей 2-винилпиридина (ВП):  $0,83 \cdot 10^{-9}$  (Na);  $2,45 \cdot 10^{-9}$  (K);  $1,05 \cdot 10^{-9}$  (Cs), (ТГФ,  $23^\circ$ ). Обращает на себя внимание различный характер зависимости величин  $K_d$  от природы противоиона для «живущих» цепей на основе АН, MMA и ВП. По-видимому, это обусловлено различием

\* Близкие значения частот ( $2050-2071\text{ см}^{-1}$ ) получены Юхновским<sup>113</sup> для литий-ацетонитрила в полярных растворителях и в твердом состоянии, полосы в этой области отнесены к ионной структуре  $(\text{CH}_2=\text{C}=\text{N})^-\text{Li}^+$ .

относительных энергетических вкладов: разрушения внутримолекулярных комплексов и сольватации противоиона молекулами растворителя.

Вывод о значительных внутримолекулярных взаимодействиях в металлоорганических соединениях с полярными заместителями хорошо согласуется с данными квантовохимических расчетов, выполненных методом ППДП/2 для структур, моделирующих анионные активные центры АН и метилакрилата, а именно  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Li})\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Li})\text{COOCH}_3$ .<sup>80</sup> Их оптимальная геометрия свидетельствует о существенном сближении противоиона с полярной группой активного центра:



#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение попытаемся оценить значимость сведений такого рода для установления механизма образования макромолекул в анионных системах. Детальное рассмотрение данного вопроса, различные аспекты которого обсуждаются в ряде оригинальных и обобщающих работ (см. например<sup>5, 62, 101, 122–125</sup>), выходит за рамки основного содержания настоящей статьи. Ограничимся поэтому несколькими замечаниями, касающимися полимеризации под действием литиевых соединений.

Во всех исследованиях «живущих» диенильных цепей зафиксировано существование только 1,4 (или 4,1)-структур концевого звена с преимущественным содержанием *транс*-формы в неполярных и *цис*-формы в эфирных средах. При попытке согласовать этот факт с противоположным характером строения полимеров, образующихся в соответствующих системах (максимальное содержание 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене и полизопрене достигается при полимеризации в неполярной среде), необходимо принимать во внимание, по крайней мере, два обстоятельства. Первое, и, возможно, наиболее важное из них, состоит в том, что закрепление структуры элементарного звена растущей цепи происходит лишь после присоединения очередной молекулы мономера к концевому звену. Такой результат свидетельствует о конформационной перестройке концевого звена (которому свойственна частично делокализованная электронная структура) на стадии реакции роста. Второе обстоятельство — различное состояние литиево-органических соединений: прочные ассоциаты  $(\text{RM}_n\text{Li})_x$  в неполярных средах и мономерные формы комплексов  $\text{RM}_n\text{Li} \cdot m$  ЭД в средах эфирного типа. Вместе с тем в обычно используемых условиях полимеризации основной вклад в реакцию роста, независимо от природы среды, дают неассоциированные формы растущих цепей. Поэтому установленное экспериментально различие в строении концевых звеньев в средах разной полярности нельзя считать основанием для суждения о структурных особенностях действующих в

тех же средах активных центров. Вполне вероятно, что концевые звенья мономерных форм «живущих» полидиеновых цепей с литиевым противоионом имеют в неполярных средах *цис*-строение; такая точка зрения встречается в литературе<sup>56, 128</sup>. Другой важный вопрос касается звеньев 1,2 (или 3, 4) в полидиенах, т. е. структурных единиц, появление которых в макромолекулах труднее всего связать с непосредственными экспериментальными характеристиками «живущих» цепей. Применительно к неполярным средам решение этой проблемы может основываться на концентрационном (по растущим цепям) ходе структуры полимеров: содержание винильных (или изопренильных) групп в полидиенах возрастает с повышением концентрации инициатора<sup>56, 91, 127, 128</sup>. Одним из возможных объяснений этого эффекта является участие ассоциированных форм растущих цепей в реакции роста и повышение относительного вклада этих актов с увеличением концентрации инициатора<sup>56, 128</sup>. По Глейзу<sup>57</sup>, реакция между мономером и ассоциатом  $(RM_nLi)_x$  может в значительной мере протекать за счет атаки на  $\gamma$ -С-атом концевого звена, так как  $\alpha$ -С-атом в ассоциате сильно экранирован. Естественное следствие атаки на  $\gamma$ -С-атом — образование звеньев 1,2 или 3,4. Аналогичным образом можно объяснить уменьшение содержания звеньев 1,4 в полидиенах при переходе от неполярных сред к полярным и в присутствии каталитических количеств полидентатных ЭД. Имеется в виду частичное экранирование  $\alpha$ -С-атома сольватной оболочкой полярного растворителя, окружающей противоион, в первом случае, и аналогичный эффект при образовании комплексов активных центров с ЭД, содержащими заместители большого объема или отличающимися собственными большими размерами, во втором. Наряду с пространственными соображениями следует учитывать перераспределение зарядов в карбанионном фрагменте концевого звена при комплексообразовании, а именно, возрастание отрицательного заряда на  $\gamma$ -С-атоме, вытекающее из данных ЯМР<sup>6, 36, 60, 62</sup>.

Заметим, наконец, что для микроструктуры полимеров может иметь значение и образование промежуточных комплексов противоиона с мономером. В частности, конформация молекулы мономера в составе таких комплексов может рассматриваться как один из факторов, определяющих место атаки концевого звена на стадии роста. К сожалению, этот вопрос, как и некоторые другие из затронутых выше, пока не поддается экспериментальному изучению. Плодотворным здесь может оказаться квантовохимический метод исследования в приложении к объектам, максимально приближающимся к реальным. Конечно, объем выполненных в этой области исследований еще недостаточен для более определенных высказываний по этому поводу. Тем не менее перспективность такого подхода, отчасти вытекающая из материала настоящего обзора, является с нашей точки зрения очевидной. Более подробно этот вопрос обсужден в<sup>129</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Шварц*, Ионы и ионные пары в органических реакциях, «Мир», М., 1975.
2. *E. A. Коврижных, A. И. Шагенштейн*, Успехи химии, 38, 1836 (1969).
3. *T. L. Brown*, Pure Appl. Chem., 23, 447 (1970).
4. *T. B. Талалаева, K. A. Кочешков*, в кн. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, «Наука», М., 1971, кн. 1, стр. 22.
5. *M. Шварц*, Анионная полимеризация, «Мир», М., 1971, стр. 473.
6. *S. Bywater, P. Lachance, D. J. Worsfold*, J. Phys. Chem., 79, 2148. (1975).
7. *L. D. McKeever, R. Waak*, Chem. Commun., 1969, 750.
8. *H. L. Lewis, T. L. Brown*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4664 (1970).
9. *V. M. Sergutin, N. G. Antonov, V. N. Sgonnik, K. K. Kalnins*, J. Organomet. Chem., 145, 265 (1978).
10. *P. A. Sherr, J. P. Oliver*, J. Am. Chem. Soc., 96, 6055 (1974).

11. R. West, W. H. Glaze, Там же, 88, 3580 (1961).
12. L. Andrews, J. Chem. Phys., 47, 4834 (1967).
13. A. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН СССР, 143, 137 (1962).
14. A. Н. Родионов, Т. В. Талалаева, и др., Там же, 151, 1131 (1963).
15. J. Graubner, Z. Phys. Chem., Neue Folge, 51, 25 (1966).
16. К. К. Калниньш, В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, И. А. Артамонова, Высокомол. соед., А13, 2121 (1971).
17. V. Sgonnik, E. Schadrina, K. Kalninsch, B. Erussalimsky, Makromol. Chem., 174, 81 (1973).
18. M. Weiner, G. Vogel, R. West, Inorg. Chem., 1, 654 (1962).
19. A. Cowley, M. White, J. Am. Chem. Soc., 91, 34 (1969).
20. M. Guest, I. Hillier, V. Saunders, J. Organomet. Chem., 44, 59 (1972).
21. W. Tochtermann, Angew. Chem., 78, 355 (1966).
22. A. Essel, R. Salé, Pham. Quang Tho, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 13, 1869 (1975).
23. А. Н. Генкин, Б. И. Богуславская, ДАН СССР, 200, 874 (1970).
24. В. Н. Згонник, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, Е. Ю. Шадрина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1937.
25. К. К. Калниньш, В. Н. Згонник, Н. И. Николаев, Л. В. Виноградова, Н. С. Дмитриева, V Междунар. конгр. по металлоорганической химии, М., 1971, т. 1, стр. 608.
26. Л. В. Виноградова, К. К. Калниньш, Н. И. Николаев, Г. В. Любимова, В. Н. Згонник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2724.
27. К. К. Калниньш, Г. В. Любимова, В. Н. Згонник, В. М. Сергутин, Ж. прикл. спектр., 22, 706 (1975).
28. В. Н. Згонник, В. М. Сергутин, К. К. Калниньш, Г. В. Любимова, Н. И. Николаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2704.
29. K. Kalninsch, V. Sgonnik, и др., Spectrochim. Acta, 29, 1471 (1973).
30. В. Н. Згонник, В. М. Сергутин, К. К. Калниньш, Г. В. Любимова, Н. И. Николаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 780.
31. О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 36, 34 (1967).
32. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров. Там же, 36, 269 (1967).
33. А. Лангер, Химия и технол. полимеров, 1967, 25.
34. A. Langer, Polyamine — Chelated Alkali Metal Compounds, Adv. in Chem. ser. 130, Am. Chem. Soc., Washington, 1974.
35. В. М. Денисов, Е. Ю. Меленевская, В. Н. Згонник, А. И. Кольцов, В. М. Сергутин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1988.
36. Э. Р. Долинская, Автореф. канд. дисс., ЛГУ им. А. А. Жданова, Л., 1975.
37. E. R. Tidwell, B. R. Russel, J. Organomet. Chem., 80, 175 (1974).
38. C. Sourisseau, B. Pasquier, J. Hervieu, Spectrochim. Acta, A31, 281 (1975).
39. P. West, J. I. Purmont, S. V. McKinley, J. Am. Chem. Soc., 90, 747 (1968).
40. E. I. Lanpher, Там же, 79, 5578 (1957).
41. D. A. Hutchison, K. R. Beck, R. A. Benckeser, J. B. Grutzner, 95, 7075 (1973).
42. R. B. Bates, W. A. Beavers, Там же, 96, 5001 (1974).
43. A. Bongini, G. Cainelli, G. Cardillo, P. Palmieri, J. Organomet. Chem., 110, 1 (1976).
44. R. Bushby, A. Patterson, Там же, 132, 163 (1977).
45. Г. Б. Ерусалимский, В. А. Кормер, Высокомол. соед., Б19, 169 (1977).
46. C. Sourisseau, T. Hervieu, J. Mol. Struct., 40, 167 (1977).
47. C. Sourisseau, B. Pasquier, Canad. J. Spectrosc., 18, 91 (1973).
48. C. Sourisseau, B. Pasquier, Там же, 19, 1 (1974).
49. C. Sourisseau, B. Pasquier, J. Organomet. Chem., 39, 51 (1972).
50. C. Sourisseau, S. Pasquier, Там же, 39, 65 (1972).
51. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Высокомол. соед., Б18, 107 (1976).
52. G. R. Brubaker, P. Beck, J. Organomet. Chem., 136, 147 (1977).
53. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, Macromolecules, 6, 181 (1973).
54. M. Morton, R. D. Sanderson, R. Sakata, L. A. Falvo, Там же, 6, 187 (1973).
55. M. Morton, L. A. Falvo, Там же, 6, 190 (1973).
56. S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingworth, Там же, 5, 389 (1972).
57. W. H. Glaze, I. E. Haniack, и др., J. Organomet. Chem., 44, 39 (1972).
58. F. Schue, D. J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 3, 509 (1970).
59. I. Sledz, B. Kaempf, F. Schue, S. Libs, Makromol. Chem., 176, 459 (1975).
60. W. H. Glaze, I. E. Haniack, и др., J. Organomet. Chem., 51, 13 (1973).
61. P. Lachance, D. J. Worsfold, J. Polym. Sci., Chem. Ed., 11, 2295 (1969).
62. M. Morton, L. J. Fetter, Rubber Chem. Technol., 48, 359 (1975).
63. W. H. Glaze, C. R. McDaniel, J. Organomet. Chem., 51, 23 (1973).
64. W. H. Glaze, D. P. Duncan, Там же, 99, 11 (1975).
65. W. H. Glaze, P. C. Jones, Chem. Commun., 1969, 1434.
66. Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, V Междунар. конгр. по металлоорганической химии, Тезисы докладов, М., 1971, т. 1, стр. 90.

67. R. V. Basova, N. V. Koslova, A. R. Gantmakher, *J. Polym. Sci.*, **C42**, 281 (1973).
68. Р. В. Басова, Н. В. Козлова, А. Р. Гантмакер, Высокомол. соед., **A15**, 1234 (1973).
69. В. Н. Згонник, К. К. Калнины, и др., Там же, **A15**, 900 (1973).
70. В. Н. Згонник, К. К. Калнины, Е. Ю. Шадрина, Н. В. Смирнова, Н. И. Николаева, Там же, **A16**, 1867 (1974).
71. В. Н. Згонник, Е. Ю. Меленевская, К. К. Калнины, Там же, **A18**, 1762 (1976).
72. А. А. Давидян, В. Н. Згонник, и др., Там же, **A17**, 1726 (1975).
73. А. А. Давидян, Автореф. канд. дис., ИВС АН СССР, Л., 1977.
74. N. Smirnova, V. Sgonnik, K. Kalninsch, B. Erussalimsky, *Makromol. Chem.*, **178**, 773 (1977).
75. Н. В. Смирнова, В. Н. Згонник, и др., Высокомол. соед., **A19**, 2234 (1977).
76. Е. Ю. Меленевская, В. Н. Згонник и др., Высокомол. соед., **B19**, 869 (1976).
77. S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.*, **33**, 273 (1971).
78. S. Bronstein, D. J. Worsfold, *Canad. J. Chem.*, **50**, 1246 (1972).
79. T. Schaefer, W. G. Schneider, Там же, **41**, 966 (1963).
80. Yu. Ye. Eizner, B. L. Erussalimsky, *Europ. Polymer J.*, **12**, 59 (1976).
81. R. Wicke, K. F. Elgert, *Makromol. Chem.*, **178**, 3063 (1977).
82. Х. Б. Цветанов, В. Н. Згонник, Б. Л. Ерусалимский, И. М. Панайотов, Н. И. Николаев, Высокомол. соед., **A15**, 2116 (1973).
83. Н. С. Дмитриева, Н. И. Николаев, и др., Там же, **B17**, 890 (1975).
84. А. А. Давидян, В. Н. Згонник, и др., Там же, **A18**, 2004 (1976).
85. A. Garton, S. Bywater, *Macromolecules*, **8**, 694 (1975).
86. J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Polymer*, **14**, 594 (1973).
87. А. А. Давидян, В. Н. Згонник, и др., Высокомол. соед., **B17**, 586 (1975).
88. Л. В. Виноградова, Н. И. Николаев, В. Н. Згонник, Там же, **A18**, 1756 (1976).
89. J. B. Smart, R. Hogan, P. A. Scherr, M. T. Emerson, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.*, **64**, 1 (1974).
90. А. Н. Генкин, В. Г. Мусеева, ДАН СССР, **222**, 1118 (1975).
91. F. E. Naylor, H. L. Hsieh, J. C. Randall, *Macromolecules*, **3**, 486 (1970).
92. J. C. Randall, F. E. Naylor, H. L. Hsieh, Там же, **3**, 497 (1970).
93. J. Sledz, F. Schue, B. Kaempf, S. Libs, *Europ. Polymer J.*, **10**, 1207 (1974).
94. W. H. Glaze, J. E. Haniack, и др., *J. Organomet. Chem.*, **44**, 49 (1972).
95. W. H. Glaze, D. J. Berry, D. P. Duncan, Там же, **52**, 233 (1973).
96. A. Garton, R. P. Chaplin, S. Bywater, *Europ. Polymer J.*, **12**, 697 (1976).
97. I. Spach, M. Levy, M. Szwarc, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 355.
98. D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 3099 (1965).
99. K. S. Das, M. Feld, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1506 (1960).
100. L. I. Fetter, *J. Polym. Sci.*, **B2**, 425 (1964).
101. S. S. Medvedev, A. R. Gantmakher, Там же, **C4**, 1973 (1963).
102. S. Bywater, A. F. Johnson, D. J. Worsfold, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1255 (1964).
103. A. Gourdenne, P. Sigwalt, *Europ. Polymer J.*, **3**, 481 (1967).
104. H. H. Jaffe, M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, N. Y., 1962.
105. J. W. Burley, R. N. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1969**, 1127.
106. Э. Р. Долинская, И. Я. Пoddубный, И. Ю. Церетели, ДАН СССР, **191**, 862 (1970).
107. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимер. полярных мономеров, «Наука», Л., 1970.
108. Х. Б. Цветанов, В. Н. Згонник, Б. Л. Ерусалимский, И. М. Панайотов, Высокомол. соед., **B14**, 404 (1972).
109. Ch. Tsvetanov, V. Sgonnik, I. Panayotov, B. Erussalimsky, *Lieb. Ann.*, **763**, 53 (1972).
110. Ch. Tsvetanov, I. Panayotov, B. Erussalimsky, *Europ. Polymer J.*, **10**, 557 (1974).
111. Ch. Tsvetanov, I. Panayotov, Там же, **11**, 209 (1975).
112. S. Baldwin, *J. Org. Chem.*, **26**, 3288 (1961).
113. I. N. Juchnowski, I. G. Binev, *J. Organomet. Chem.*, **99**, 1 (1975).
114. B. L. Erussalimsky, I. G. Krasnoselskaya, V. N. Krasulina, A. V. Novoselova, E. V. Zashtscherinsky, *Europ. Polymer J.*, **6**, 1391 (1970).
115. B. L. Erussalimsky, A. V. Novoselova, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, **26**, 293 (1975).
116. L. Lochmann, D. Lim, *J. Organomet. Chem.*, **50**, 9 (1973).
117. I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov и др., *Europ. Polymer J.*, **11**, 875 (1975).
118. Ch. B. Tsvetanov, D. T. Petrova, Pham H. Li, I. M. Panayotov, *Abstr. of Papers of 7 National Conf. on Spectroscopy, Slanchev Bryag, 1976*, p. 297.
119. V. N. Sgonnik, C. B. Tsvetanov, I. M. Panayotov, B. L. Erussalimsky, *Compt. rend. Acad. Bulg. Sci.*, **28**, 1051 (1975).
120. J. E. Figueruelo, *Makromol. Chem.*, **131**, 63 (1970).
121. M. Tardi, P. Sigwalt, *Europ. Polymer J.*, **8**, 151 (1972).
122. Б. А. Долгоплоск, Высокомол. соед., **A16**, 1171 (1974).
123. S. Bywater, *Progr. Polymer Sci.*, **4**, 27 (1975).
124. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Высокомол. соед., **19A**, 2441 (1977).
125. R. Salle, Q. T. Pham, *J. Polymer Sci., Chem. Ed.*, **15**, 1799 (1977).
126. W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn, *Makromol. Chem.*, **70**, 222 (1971).
127. H. S. Makowski, M. Lynn, A. N. Bogard, *J. Macromol. Sci.*, **1**, 443 (1966).
128. V. Sgonnik, E. Schadrina, K. Kalninsch, B. Erussalimsky, *Lieb. Ann.*, **1975**, 617.
129. Ю. Е. Эйзнер, Б. Л. Ерусалимский, Электронный аспект реакций полимеризации, «Наука», Л., 1976.