

УДК 542.952+541.64

ХИМИЯ

А. Х. БАГДАСАРЬЯН, академик Б. А. ДОЛГОПЛОСК, В. М. ФРОЛОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Ранее (1) нами было показано, что диссоциация полибутадиениллития на свободные ионы в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) весьма значительна ($K_{\text{дис}} = 5,14 \cdot 10^{-4}$ мол/л). При переходе к полиизопренил- и к поли-2,3-диметилбутадиениллитию $K_{\text{дис}}$ уменьшается очень мало. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что энергия сольватации противоиона молекулами ГМФТА значительно превышает эффект стабилизации соответствующего аниона. Поэтому применение гораздо более слабого сольва-

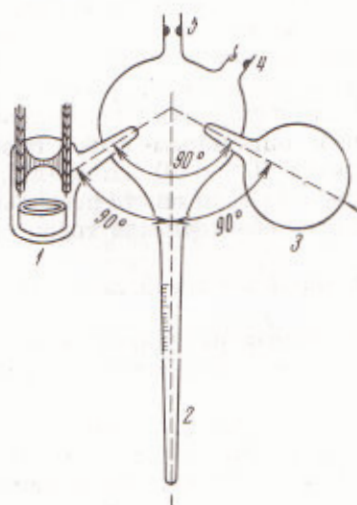


Рис. 1

Рис. 1. Прибор для измерения электропроводности. 1 — кондуктометрическая ячейка, 2 — мерник, 3 — вспомогательная емкость, 4 — отвод для введения раствора *n*-бутиллития, 5 — соединение с вакуумно-аргонной линией

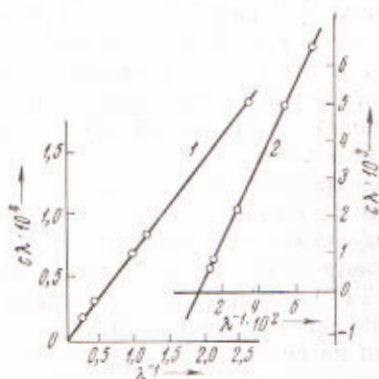


Рис. 2

Рис. 2. Электропроводность полибутадиениллития (1) и индениллития (2) в ТГФ при 22°

тирующего растворителя, например тетрагидрофурана (ТГФ), может дать большую информацию об относительной стабильности анионов, образующихся при диссоциации ионных пар. Значения констант диссоциации в этом растворителе при прочих равных условиях будут определяться в основном стабильностью образующихся анионов.

В настоящей работе нами была измерена электропроводность некоторых полимерлитиевых соединений в среде ТГФ, а также электропроводность продуктов металлизации *n*-бутиллитием соединений, неспособных к полимеризации в этих условиях.

Электропроводность в среде ТГФ измерялась в приборе, изображенном на рис. 1. Исследуемые растворы полимеров готовились непосредственно в этом приборе.

При помощи отвода 5 (рис. 1) прибор присоединялся к вакуумной линии и после тщательной тренировки в высоком вакууме ($\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.) заполнялся сухим и чистым аргоном. Через отвод 4 в прибор вводилось отмеренное количество (2—2,5 мл) 0,6 *M* раствора *n*-бутиллития в гексане. Отвод 4 отпаивался, и аргон вместе с гексаном удалялся в вакууме. Затем в приборе конденсировалось несколько миллиметров ТГФ и рассчитанное количество мономера ($[M] / [n\text{-BuLi}] = 10\text{--}15$). После того как в системе не оставалось свободного бутиллития (3—5 мин.), в прибор вводилось остальное количество ТГФ, и отвод 5 отпаивался. Все дальнейшие операции проводились в цельнопапной системе без шлифов и смазки.

Внутренние стенки всего прибора промывались исходным концентрированным раствором RLi для удаления последних следов влаги и реактивных примесей. Остающийся на стенках раствор смывался чистым растворителем, который конденсировался из емкости 3 последовательно на все участки внутренней поверхности прибора. Предварительными опытами было показано, что при такой обработке дезактивируется не более 10^{-7} моля RLi, что составляет около $10^{-3}\%$ от исходного количества литийорганического соединения.

Объем исходного раствора измерялся в мернике 2, и начальная концентрация живых полимерных цепей определялась расчетным путем. Затем большая часть исходного раствора переводилась в емкость 3 так, чтобы в мернике оставалась $\sim 1/3$ часть. Объем оставшегося в мернике раствора измерялся с точностью 1%. Разбавление осуществлялось в мернике путем конденсации чистого растворителя из емкости 3; рассчитывалась концентрация разбавленного раствора. После измерения электропроводности в ячейке 1 раствор снова разбавлялся описанным выше способом, вплоть до достижения концентраций порядка 10^{-5} — 10^{-6} моль·л⁻¹. Применявшаяся методика разбавления позволяла в одном опыте несколько раз исследовать широкую область концентраций и обеспечивала хорошую воспроизводимость.

Электропроводность измерялась при помощи мостовой схемы переменного тока, описанной ранее (2).

Результаты, полученные при изучении концентрационной зависимости электропроводности различных полимерных литийорганических соединений в ТГФ при 22°, представлены в табл. 1.

Полученные данные были использованы для расчета констант диссоциации на свободные ионы полимерных литийорганических соединений.

Если c — концентрация ионных пар, а α — степень диссоциации, то $K_{\text{дис}} = c\alpha^2 / (1 - \alpha)$. Поскольку $\alpha = \lambda / \lambda_0$, где λ и λ_0 — эквивалентные электропроводности при данной концентрации и при бесконечном разбавлении, получим после подстановки и преобразований выражение:

$$c\lambda = -K_{\text{дис}}\lambda_0 + K_{\text{дис}}\lambda_0^2/\lambda,$$

которое представляет собой уравнение прямой в координатах $c\lambda$ и λ^{-1} . Наклон этой прямой равен $K_{\text{дис}}\lambda_0^2$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $-K_{\text{дис}}\lambda_0$.

На рис. 2 представлена типичная зависимость $c\lambda$ от λ^{-1} для полибутадиениллития. Аналогичные зависимости были получены для живых цепей других мономеров. Из наклонов полученных прямых определялась величина $K_{\text{дис}}\lambda_0^2$. Отрезки, отсекаемые на оси ординат, во всех случаях очень малы и не могут быть измерены. Поэтому для расчета $K_{\text{дис}}$ для всех живых цепей использовалось значение λ_0 , полученное другим методом Байуотером (3) в аналогичных условиях для полистириллития ($50 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$), поскольку подвижности полимерных анионов с близкими молекулярными весами должны быть одинаковыми. Константы диссоциации полимерных литийорганических соединений, полученные таким путем, приведены в табл. 3.

Таблица 1

Удельная (κ) и эквивалентная (λ) электропроводность живых полимерных цепей (ТГФ, 22°)

$\kappa \cdot 10^6$, моль · л ⁻¹	$\lambda \cdot 10^6$, см ² · ом ⁻¹ · г · экв ⁻¹	λ , см ² · ом ⁻¹ · г · экв ⁻¹
Полициклогексадиен		
740	7,70	0,104
361	5,24	0,145
85,3	2,62	0,308
21,7	1,34	0,618
6,3	0,71	1,126
Полибутадиен		
487	19,1	0,391
102	8,71	0,854
67,4	7,14	1,06
13,0	3,14	2,41
4,7	1,88	4,01
Поли- α -метилстирол		
323	25,2	0,78
94,1	13,6	1,45
45,2	9,48	2,10
16,2	5,80	3,58
3,22	2,36	7,34
Полистирол		
452	61,5	1,36
111	30,6	2,76
64,5	23,2	3,60
12,2	9,54	7,82
3,72	4,95	13,3

Таблица 2

Удельная (κ) и эквивалентная (λ) электропроводность низкомолекулярных литийорганических соединений (ТГФ, 22°)

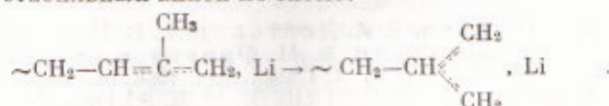
$\kappa \cdot 10^6$, моль · л ⁻¹	$\lambda \cdot 10^6$, см ² · ом ⁻¹	λ , см ² · ом ⁻¹ · г · экв ⁻¹
Циклопентадиениллитий		
574	15,1	2,63
181	8,78	4,85
71,2	5,70	8,01
23,2	3,32	14,3
8,95	2,01	22,5
3,46	1,18	34,1
Индениллитий		
428	65,1	15,2
245	49,0	20,0
58,8	20,9	35,6
11,2	7,02	62,7
6,25	4,80	78,4
Аценафтилениллитий		
903	108	12,0
330	62,8	19,0
86,2	29,2	33,9
21,3	12,2	57,3
4,15	3,40	82,0

Таблица 3

Константы диссоциации литийорганических соединений

Соединение	$K_{дис}$, моль · л ⁻¹	$K_{дис}$, л · моль ⁻¹ · сек ⁻¹
Поли-2,3-диметилбутадиениллитий	$\sim 10^{-12}$	0,48 ^(*)
Полиизопрениллитий	$8 \cdot 10^{-10}$	17,0 ^(*)
Полициклогексадиениллитий	$3,2 \cdot 10^{-9}$	—
Полибутадиениллитий	$3,0 \cdot 10^{-8}$	32,7 ^(*)
Поли- α -метилстириллитий	$8,3 \cdot 10^{-8}$	27,0 ^(*)
Полистириллитий	$3,5 \cdot 10^{-7}$	950 ^(*)
Циклопентадиениллитий	$4,7 \cdot 10^{-7}$	—
Индениллитий	$9,9 \cdot 10^{-8}$	—
Аценафтилениллитий	$1,4 \cdot 10^{-8}$	—

При изучении полиизопрениллития было обнаружено, что электропроводность этого соединения довольно быстро растет со временем. Байуотер, впервые наблюдавший это явление⁽¹⁾, объясняет его изомеризацией конца цепи в более стабильный анион по схеме:



Поэтому $K_{дис}$ для полиизопрениллития рассчитывалась по данным для одной концентрации по формуле: $K_{дис} \approx c(\lambda/\lambda_0)^2$, что дает, однако, менее точные результаты.

Не удалось найти величины $K_{дис}$ для поли-2,3-диметилбутадиениллития, так как уже при концентрации живых цепей порядка 10^{-3} моль · л⁻¹

удельная электропроводность (κ) в этой системе составляет величину $\sim 10^{-10}$ см⁻¹·ом⁻¹, определяемую со значительной ошибкой. Оценка $K_{\text{дис}}$ в этом случае дает значение порядка 10^{-12} моль·л⁻¹.

Нами была измерена также электропроводность низкомолекулярных продуктов металлизации циклопентадиена, пндена и аценафтилена *n*-бутиллитием. Металлирование проводилось в приборе для измерения электропроводности путем обработки растворов этих соединений в гексане известным количеством *n*-бутиллития. После образования нерастворимых в гексане продуктов металлизации гексан удалялся в вакууме, и в прибор конденсировался ТГФ. В табл. 2 представлены полученные данные.

Типичная зависимость κ от λ^{-1} для индениллития приведена на рис. 2. Рассчитанные значения $K_{\text{дис}}$ для трех низкомолекулярных литийорганических соединений даны в табл. 3. Величина λ_0 для этих соединений из экспериментальных данных была определена 105 ± 5 см²·ом⁻¹·г·экв⁻¹.

Значения $K_{\text{дис}}$ могут служить мерой относительной стабильности образующихся при диссоциации анионов. Сравнение данных табл. 3 приводит к следующим выводам: 1) заместители электронодонорного характера, например метильная группа, уменьшают величину $K_{\text{дис}}$ и стабильность аниона. Это отчетливо проявляется в ряду диенов и при сравнении стирола и α -метилстирола; 2) сопряжение с фенильным ядром в большей степени стабилизирует анион, чем сопряжение с двойной связью (например, стирол и бутадиев).

В исследованном ряду литийорганических соединений $K_{\text{дис}}$ изменяется в зависимости от природы органической компоненты на семь порядков. Это связано со значительным увеличением полярности связи С—Li в рассмотренном ряду при переходе от поли-2,3-диметилбутадениллития к аценафтениллитию, что должно привести также к изменению строения ионных пар. Можно предположить, что первые члены этого ряда (до циклопентадениллития включительно) образуют только контактные ионные пары, а инденил- и аценафтилениллитий дают, по-видимому, значительное количество ионных пар, разделенных растворителем, как это было найдено для 9-флуорениллития (⁷).

В табл. 3 приведены также литературные данные для констант скорости присоединения соответствующего мономера к полистирилнатрию (k_{21}), выбранному в качестве стандарта. Скорость реакции уменьшается в том же ряду, что и константа диссоциации образующегося при этом соединения. Отсюда следует, что относительная активность мономеров при анионной полимеризации в сольватирующих средах действительно определяется стабильностью образующегося из него аниона. Данные по сополимеризации в среде ТГФ (⁸, ⁹) подтверждают этот вывод. Исключение составляет α -метилстирол, анион которого, по данным электропроводности, стабильнее анионов диенов, но в сополимеризации этот мономер менее активен (⁹), что связано, возможно, со стерическими факторами.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Х. Багдасарьян, Б. А. Долгопосок, В. М. Фролов, ДАН, 185, 860 (1969). ² А. Х. Багдасарьян, В. М. Фролов и др., ДАН, 162, 1293 (1965). ³ D. J. Worsfold, S. Bywater, J. Chem. Soc., 1960, 5234. ⁴ S. Bywater, D. J. Worsfold, Canad. J. Chem., 45, 1821 (1967). ⁵ M. Shima, J. Smid, M. Szwarc, J. Polym. Sci., 2B, 735 (1964). ⁶ D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 533 (1963). ⁷ T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., 88, 318 (1966). ⁸ Л. С. Бреслер, Б. А. Долгопосок, Е. Н. Кропачева, ДАН, 145, 595 (1963). ⁹ Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 9, 1390 (1967).