

Д. К. ПОЛЯКОВ, Н. И. БАЛАШОВА, Г. Р. ПОЛЯКОВА, А. Л. ИЗЮМНИКОВ  
**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ  
И В РАСТВОРАХ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловском 30 IV 1974)

Хорошо известно, что литийорганические соединения в растворах в основном существуют в виде ассоциированных форм. В последнее время было показано, что по мере уменьшения концентрации литийорганических соединений в растворах, непрерывно возрастает содержание цис-звеньев при полимеризации изопрена и бутадиена (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Это обстоятельство позволяет высказать предположение, что формирование цис-звеньев протекает на мономерной форме литийорганических соединений, а образование других типов структур — на ассоциированных формах. В работах (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>) отмечалось, что образование других типов звеньев: транс-, 1,2-, 3,4-, может быть связано с участием ассоциатов в актах роста цепи.

Настоящее исследование ставило целью изучить особенности микроструктуры цепи при полимеризации изопрена на наиболее организованных ассоциатах — кристаллических литийорганических соединениях, т. е. в условиях, максимально уменьшающих роль мономерных форм в полимеризации.

Полимеризация проводилась при комнатной температуре в стеклянных ампулах, на внутреннюю поверхность которых тонким слоем наносили порошкообразное литийорганическое соединение. Мономер подавался через сильфонный вентиль небольшими порциями с тем, чтобы его давление не превышало 100—150 мм рт.ст. Мольное соотношение мономера и катализатора подбиралось таким, чтобы степень превращения исходного литийорганического соединения в «живущий» полимер была достаточно малой. В качестве объектов исследования были выбраны этиллигий, бензиллитий, нафталиллигий, 1,1-дифенилбутиллитий.

Этиллигий был получен по известной методике из хлористого этила и лития (<sup>5</sup>). Бензиллитий — при длительной (несколько месяцев) выдержке этиллития в толуоле. Выделяющийся бензиллитий оседал на стенках ампулы в виде желтого мелкокристаллического порошка, который промывался гептаном для удаления остатков непрореагировавшего этиллития. Литий-нафталин был синтезирован из эквимольных количеств нафталина и тонкой дисперсии лития в гептане путем многочасового (20—30 час.) встряхивания в ампуле, содержащей на  $\frac{1}{3}$  объема мелкие стеклянные шарики. Полученный черный осадок многократно промыт в вакууме для удаления остатков нафталина. 1,1-Дифенилбутиллитий синтезирован по реакции 1,1-дифенилэтилена с этиллитием в растворе гептана.

Полученные олигомеры растворяли в гептане в вакуумных условиях, дезактивировали спиртом и отмывали под аргоном водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Микроструктуру определяли при помощи и.-к. спектроскопии по известным методикам (<sup>6</sup>).

Как показали результаты экспериментов, начальная скорость реакции между газообразным изопреном и сухим, кристаллическим этиллитием при комнатной температуре зависит от способа выделения и степени дробления кристаллической фазы. Если порошок этиллития получать осторож-

ной кристаллизацией из бензольного раствора путем медленной отгонки части растворителя, то в этом случае взаимодействие между катализатором и первой порцией изопрена начинается лишь через несколько дней. Далее скорость реакции заметно увеличивается. Как следует из данных табл. 1 (опыт № 2), при мольном соотношении пропущенного изопрена и этиллития 1,5 : 1 получается олигомер, имеющий молекулярный вес около 1000 и молекулярновесовое распределение (м.в.р.) около 1,8–1,9. Содержание 3,4-звеньев в этом случае составляет более 40%. Дробление кристаллов во время проведения этой реакции (путем встряхивания порошка этиллития с мелкими стеклянными шариками) способствует значительно более быстрому началу реакции, уменьшению м.в.р. до 1,6–1,7 и повышению содержания 3,4-звеньев до 51–53% (опыт № 3). Измельчение кристаллов этиллития до начала проведения реакции при помощи магнитной мешалки в небольшом количестве насыщенного раствора бензола и последующая их интенсивная обработка в сухом состоянии, когда подана первая порция изопрена, приводит к дальнейшему уменьшению  $\bar{M}_v/\bar{M}_n$  до 1,4–1,5 и повышению доли 3,4-звеньев до 55–60% (опыт № 4).

Обнаруженный эффект повышенного содержания 3,4-звеньев в полиизопрене не является результатом присутствия каких-либо примесей, так как отбор из опыта № 1 после проведения газофазной полимеризации небольшого количества образовавшегося «живущего» полимера, перевод его в жидкую фазу и проведение полимеризации новой порции изопрена при достаточно низких концентрациях литийорганического соединения приводят к микроструктуре полимера с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев (опыт № 5).

Таблица 1

Микроструктура и молекулярные веса полиизопрена, получаемого на LiR, в зависимости от способа проведения процесса

№ опыта	Инициатор (вид иницирования)	Мол. отношение мономер/ катализатор	Микроструктура				$\bar{M}_v$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_v/\bar{M}_n$
			3,4	цис	транс	1,2			
1	Этиллитий (жидкофазное)	14,3 : 1	8	71	21	—	550	—	—
2	Этиллитий (газофазное)	1,5 : 1	44	26	29	1	1350	735	1,84
3	То же	1,8 : 1	51	22	25	2	575	353	1,63
4	» »	1,6 : 1	56	19	23	2	832	570	1,46
5	Этиллитий (жидкофазное)	$1,8 \cdot 10^4 : 1$	4	93	3	—	$1,2 \cdot 10^6$	—	—
6	То же	260 : 1	63	9	9	19	—	—	—
7	Этиллитий+ТМЭДА 1 : 3 (газофазное)	1,7 : 1	69	8	9	14	4200	1610	2,5
8	Этиллитий+ТМЭДА 1 : 3 (жидкофазное)	100 : 1	70	10	3	17	12400	6870	1,81
9	Бензиллитий (газофазное)	3,8 : 1	13	56	31	—	3580	1800	1,91
10	Бензиллитий (жидкофазное)	4400 : 1	5	82	13	—	$3 \cdot 10^5$	—	—
11	Нафталинлитий (газофазное)	3,2 : 1	12	61	27	—	—	486	—
12	1,1-Дифенилбутиллитий (газофазное)	3,2 : 1	11	74	13	2	1047	512	2,05
13	Этиллитий, бутадиен (газофазное)	2,6 : 1	—	11	36	53	—	536	—

Полимеризация изопрена в растворе гептана при высокой концентрации этиллития, в соответствии с литературными данными, протекает с образованием низкомолекулярного полимера с пониженным содержанием 1,4-цис-звеньев (около 70%, табл. 1, опыт № 1). Доля 3,4-звеньев в полиизопрене, полученном при газофазной полимеризации в условиях интенсивной механической обработки кристаллической фазы, близка к той, ко-

торая реализуется при полимеризации этого мономера в жидкой электронодонорной среде, например в тетрагидрофуране (ТГФ) (опыт № 6, температура полимеризации 0°). Однако для газофазной полимеризации характерно отсутствие или очень небольшое содержание 1,2-звеньев, что говорит о большей стереоспецифичности этого процесса по сравнению с электронодонорной средой.

Для выявления возможности дальнейшего повышения ионного характера связи в кристалле этиллития и соответственно повышения доли 3,4-звеньев при газофазной полимеризации изопрена исследовались комплексы этиллития с тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА). Согласно литературным данным, этиллитий сохраняет кристаллическую структуру при образовании комплекса с ТМЭДА состава 1 : 4 или 1 : 2. Была приготовлена смесь таких комплексов при введении добавки ТМЭДА 3 : 1 по отношению к этиллитию. Как видно из табл. 1 (№ 7, 8), изменение фазового состояния мономера и инициатора в этом случае практически не влияет на микроструктуру полиизопрена, который содержит в обоих случаях около 70% 3,4-звеньев.

Из других исследованных литийорганических инициаторов следует отметить бензиллитий, нафталинлитий и 1,1-дифенилбутиллитий. Данные о кристаллической структуре в литературе имеются только для бензиллития<sup>(5)</sup>. Как видно из табл. 1, газофазная полимеризация изопрена на сухих порошках этих литийорганических соединений приводит к резкому падению содержания 3,4- и росту доли 1,4-цис-звеньев по сравнению с этиллитием (до 11–13%, оп. № 9, 11, 12). Молекулярные веса при этом достаточно низки, и можно считать, что полимеризация и в этом случае протекает преимущественно на поверхности катализатора. Проведение полимеризации изопрена в жидкой фазе при низких концентрациях взятого бензиллития приводит, как и в случае этиллития, к полимерам с достаточно высоким содержанием 1,4-цис-звеньев (табл. 1, оп. № 10, иницирование — газофазное, как в опыте № 9, затем отделение небольшой части полученного «живущего» полимера, растворение в гептане и дополимеризация новой порции мономера).

При газофазной полимеризации бутадиена на кристаллическом этиллитии также была получена микроструктура, не характерная для литийиницированной полимеризации в углеводородных средах. Олигомеры в этом случае содержали более 50% 1,2-звеньев даже при отсутствии какого-либо механического воздействия на кристаллическую фазу.

Таким образом, как следует из приведенных данных, полимеризация диенов, проводимая при подаче мономера из газовой фазы на твердую кристаллическую поверхность литийорганического катализатора, характеризуется повышенным содержанием 3,4-звеньев для полиизопрена и 1,2- для полибутадиена даже по сравнению с очень концентрированными углеводородными растворами.

Можно представить, что процесс полимеризации в указанных условиях развивается следующим образом. Молекулы мономера сорбируются на поверхности литийорганического соединения. Присоединение первой молекулы мономера по связи литий — углерод происходит, вероятно, в тех местах, где имеются дефекты структуры, возникшие в процессе роста кристаллов из раствора или при их механической деформации. Внедрение новых молекул мономера по ассоциированной связи литий — углерод продолжается до тех пор, пока на поверхности кристалла не образуется в достаточных количествах конденсированная фаза олигомера, в которой происходит растворение как мономера из газовой фазы, так и литийорганического катализатора из кристаллической фазы. При этом возникает возможность для диссоциации растущих ассоциированных цепей, и микроструктура образующегося полимера, вследствие появления мономерной формы, должна становиться такой, которая обычно наблюдается в углеводородных средах при высоких концентрациях катализатора.

В связи с тем, что кристаллическая структура этиллития довольно хорошо изучена, интересен вопрос о возможном месте присоединения молекул мономера. Известно, что кристалл этиллития имеет слоистую структуру, в которой двойные слои, построенные из тетрамеров  $(C_2H_5Li)_4$ , связаны только силами Ван-дер-Ваальса. Строго регулярные тетрамеры, представляющие собой тетраэдры с выравненной структурой литий — литий и углерод — литий-связей, экранированы метильными группами, которые несомненно создают стерические затруднения для присоединения молекул мономера. Поэтому скорость полимеризации на кристаллах с минимально возможной концентрацией дефектов соответственно очень мала. При механической деформации и дроблении кристаллов образуются линейные дефекты структуры — дислокации, которые в значительной степени, по-видимому, облегчают доступ мономера к связи литий — углерод.

При увеличении стерических затруднений для ассоциации прочность ассоциатов понижается, уменьшается степень ассоциации и резко падает доля 3,4-звеньев (опыты № 9, 11, 12). В этом смысле представляет большой интерес сопоставление с иницированием полимеризации диенов на металлической связи литий — литий, которая характеризуется менее плотной упаковкой, чем в кристалле этиллития, и отсутствием экранирующего действия углеводородных радикалов.

Проведенное исследование показало, что кристаллические литийорганические соединения участвуют в процессах полимеризации и приводят к микроструктурам, характерным для комплексов  $RLi$  с электронодопорами в растворах. Наблюдаемые различия в структуре полимеров, полученных под влиянием кристаллической фазы и в концентрированном растворе  $RLi$ , можно объяснить возрастаянием в последнем случае роли мономерных форм в процессе полимеризации и, возможно, некоторым различием в строении ассоциатов в указанных системах.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
3 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. S. Stearns, L. E. Forman, J. Polym. Sci., v. 41, 381 (1959). <sup>2</sup> W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn, Makromol. Chem., v. 144, 97 (1971). <sup>3</sup> H. L. Hsieh, J. Polym. Sci., v. A3, 181 (1965). <sup>4</sup> H. S. Makowski, M. Lynn, A. P. Bogard, J. Macromol., Sci. Chem., v. A2, 665 (1968). <sup>5</sup> Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, кн. I, «Наука», 1971, стр. 89, стр. 144. <sup>6</sup> К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Зав. лаб., т. 29, 704 (1963).