

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС, К. В. НЕЛЬСОН и
Я. М. СЛОБОДИН

**СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ПРОЦЕСС
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА**

В настоящей работе нами было предпринято спектроскопическое исследование наиболее простых полимеров, а именно полизобутиленов.

Были исследованы полизобутилены с последовательно возрастающей степенью полимеризации: димер, тример, тетramer, пентамер.

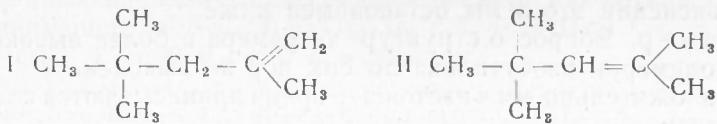
Имевшийся в нашем распоряжении полимер со средним молекулярным весом 800 (15—16-кратный полимер), спектр которого был также исследован, служил промежуточным звеном между низкомолекулярными и высокомолекулярными полимерами.

Наши препараты готовились полимеризацией изобутилена с последующим выделением путем фракционирования полимеров определенного молекулярного веса. Выделение отдельных изомеров не производилось.

Таким образом, каждый полимер, изучавшийся нами, содержал все изомерные формы, которые могут образоваться при полимеризации изобутилена.

Ниже приводятся в последовательном порядке структуры низкомолекулярных полимеров изобутилена на основании химических данных⁽¹⁾ и обсуждается возможность их существования на основании данных, полученных при изучении спектров рассеяния.

Димер. Для димера возможны следующие две структуры:



Полимеризацией изобутилена серной кислотой и последующим фракционированием была выделена димерная фракция, которая представляла собою смесь изомеров.

В этой работе мы ограничиваемся разбором лишь тех частот спектра, которые могут характеризовать колебания группы атомов, в которых углероды связаны двойной связью.

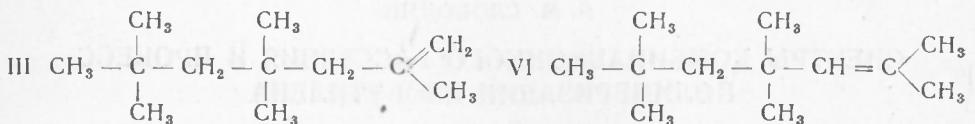
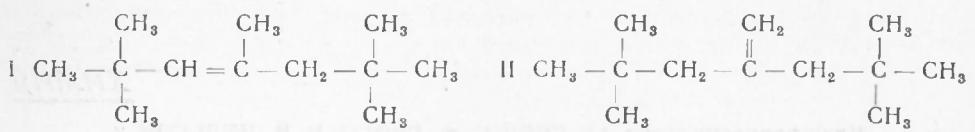
Среди частот полученного нами спектра комбинационного рассеяния света для этой фракции содержатся следующие интересующие нас частоты: 1100, 1404, 1644, 1668, 3079 cm^{-1} .

Частота 1668 cm^{-1} относится к колебаниям связи $\text{C} = \text{C}$, находящейся не на конце молекулы, что соответствует структуре II.

Остальные частоты указывают на присутствие молекул, содержащих группу $\text{C} = \text{CH}_2$, т. е. двойная связь расположена на конце цепи. Это соответствует структуре I.

Таким образом, спектроскопические данные для димеров свидетельствуют о том, что при полимеризации изобутилена образуются одновременно обе формы *.

Тример. В настоящее время химическими исследованиями установлено (1), что среди продуктов полимеризации изобутилена могут быть выявлены следующие четыре изомерные триизобутилена:



Полученный нами спектр комбинационного рассеяния тримера, приготовленного полимеризацией изобутилена фторидином, для группы с двойной связью содержит следующие частоты: $\delta_1 = 1105 \text{ см}^{-1}$, $\delta_2 = 1406 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 1636 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 1652 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5 = 1671 \text{ см}^{-1}$, $\nu_6 = 3087 \text{ см}^{-1}$.

Частоты δ_1 , δ_2 , ν_3 , ν_4 и ν_6 свидетельствуют о присутствии группы $\text{C} = \text{C}$. Частота ν_5 соответствует положению двойной связи $\text{C} = \text{C}$ в «середине» молекулы.

Таким образом, из приведенных частот следует, что образующийся при полимеризации триизобутилен состоит из форм, имеющих двойную связь как на конце цепи, так и в «середине».

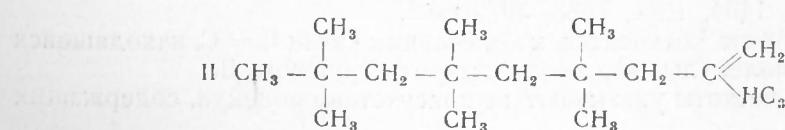
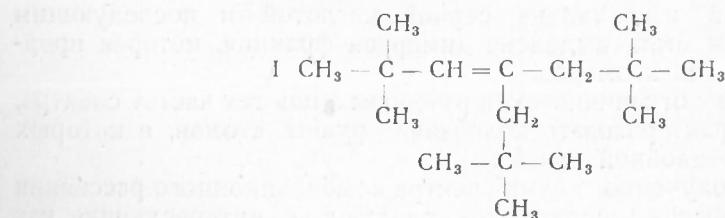
Существенным фактом, отличающим спектр тримера от спектра димера, является присутствие в спектре триизобутилена трех частот для двойной связи: $\nu_3 = 1636 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 1652 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5 = 1671 \text{ см}^{-1}$, причем две из них ν_3 и ν_4 попадают в область колебаний двойной связи, расположенной на конце цепи.

Нам кажется не случайным, что частоты ν_3 и ν_4 симметрично смещены относительно положения частоты двойной связи 1644 см^{-1} , имеющейся в димере изобутилена.

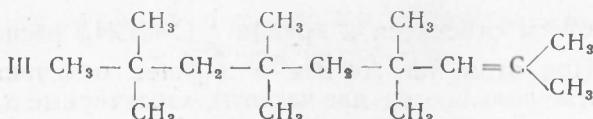
На объяснении этого мы остановимся ниже.

Тетрамер. Вопрос о структуре тетрамера и более высокомолекулярных полимеров изобутилена до сих пор не выяснен.

Предположительно, им в настоящее время приписываются следующие структуры (1):

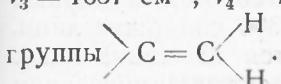


* Спектры димерных форм I и II в отдельности были получены ранее другими авторами (2) по иному поводу.



Нами тетрамер был выделен из продуктов полимеризации изобутилена фторидином.

Спектр комбинационного рассеяния тетрамера содержит следующие частоты для группы с двойной связью: $\delta_1 = 1110 \text{ см}^{-1}$, $\delta_2 = 1408 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 1637 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 1650 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5 = 3078 \text{ см}^{-1}$, что соответствует наличию

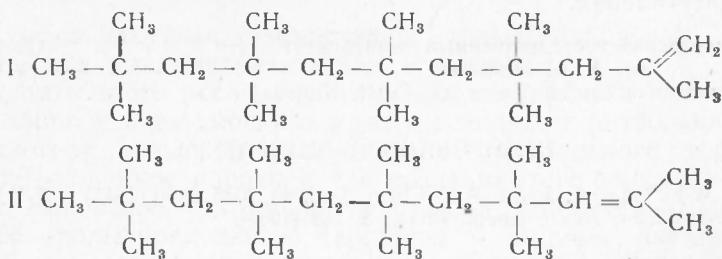


Как и для тримера, в спектре тетраизобутилена наблюдаются две интенсивные линии для двойной связи $\text{C} = \text{C}$, расположенной на конце цепи, с частотами ν_3 и ν_4 , симметрично смещенными относительно частоты двойной связи диизобутилена 1644 см^{-1} .

Частота двойной связи в «середине» цепи (около 1670 см^{-1}) в нашем спектре отсутствует.

На основании этого можно считать, что при полимеризации изобутилена образуется, главным образом, тетрамер со структурой, содержащей двойную связь на конце цепи.

Пентамер. На основании структурно-химических соображений можно ожидать, что, начиная с пентамера, число изомерных форм, образующихся при полимеризации изобутилена, сократится до двух.



Пентамер был нами выделен из продуктов полимеризации изобутилена фторидином.

Спектр комбинационного рассеяния содержит для группы с двойной связью следующие частоты: $\delta_1 = 1105 \text{ см}^{-1}$, $\delta_2 = 1410 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 1640 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 1649 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5 = 3070 \text{ см}^{-1}$, $\nu_6 = 3085 \text{ см}^{-1}$.

Все они указывают на присутствие группы $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$.

Частоты, отвечающей колебаниям связи $\text{C} = \text{C}$, расположенной в середине цепи, на спектрограмме не обнаружено (около 1670 см^{-1}).

На основании этого из двух приведенных структур пентамера следует отдать предпочтение форме I с двойной связью на конце цепи. Эта форма, повидимому, главным образом, и получается при полимеризации изобутилена.

Как в спектрах тримера и тетрамера, частоты двойной связи пентамера ν_3 и ν_4 симметрично смещены относительно положения частоты двойной связи диизобутилена 1644 см^{-1} .

Полимер со средним молекулярным весом 800. Образец полимера был получен полимеризацией изобутилена фторидином и представлял собою смесь различных по длине молекул. Низкомолекулярные формы, включая тетрамер, были отогнаны под вакуумом.

Полученный спектр содержал следующую группу частот: $\delta_1 = 1102 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 1637 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 1650 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4 = 3071 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5 = 3089 \text{ см}^{-1}$.

Все эти частоты относятся к группе $\text{C}=\text{CH}_2$, расположенной на конце цепи. При этом, так же как и в ранее отмеченных случаях, на спектрограмме появляются две частоты, характерные для колебаний по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, находящейся на конце цепи, $\nu_2 = 1637 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 1650 \text{ см}^{-1}$, которые смещены относительно положения частоты двойной связи дизобутилена 1644 см^{-1} на $\Delta\nu \approx \pm 6 \text{ см}^{-1}$.

Частоты, которая могла бы быть отнесена к колебанию связи $\text{C}=\text{C}$, находящейся в середине молекулы, мы не обнаружили.

Из сказанного следует, что относительно высокомолекулярный полизобутилен со средним молекулярным весом 800 содержит лишь такие молекулы, в которых двойная связь находится на конце цепи.

Полученные нами данные показывают, что процесс полимеризации изобутилена идет таким образом, что дальнейшее развитие получают полимерные формы с двойной связью в конце цепи.

Как указывалось выше, частота 1644 см^{-1} , наблюдаемая в димере, не встречается ни в тримере, ни в тетрамере, ни в последующих полизобутиленах. Вместо нее появляются две симметрично расположенные частоты, смещенные относительно положения 1644 см^{-1} на $\Delta\nu = \pm 8 \text{ см}^{-1}$ в тримере, $\Delta\nu = \pm 7 \text{ см}^{-1}$ в тетрамере, $\Delta\nu = \pm 6 \text{ см}^{-1}$ в пентамере, $\Delta\nu = \pm 6 \text{ см}^{-1}$ в полимере с $M_{cp} = 800$.

Одно из возможных объяснений наблюдаемого расщепления заключается в ферми-резонансе.

Кроме того, не исключается, что появление двух частот двойной связи вызывается возможным существованием поворотных изомеров в полизобутиленах.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова

Поступило
11 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. C. Whitmore, Journ. Am. Chem. Soc., **63**, 2035, 2200 (1941). ² D. H. Rank and F. R. Bordner, Journ. Chem. Phys., **3**, 248 (1935).