

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 полиизобутиленов.

Были исследованы полиизобутилены с последовательно возрастающей степенью полимеризации: димер, тример, тетрамер, пентамер.

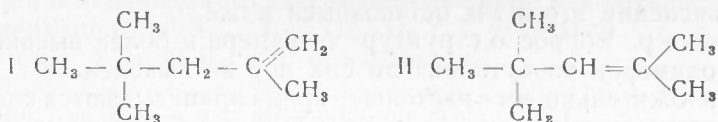
Имевшийся в нашем распоряжении полимер со средним молекулярным весом 800 (15—16-кратный полимер), спектр которого был также исследован, служил промежуточным звеном между низкомолекулярными и высокомолекулярными полимерами.

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<sup>(1)</sup> 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.

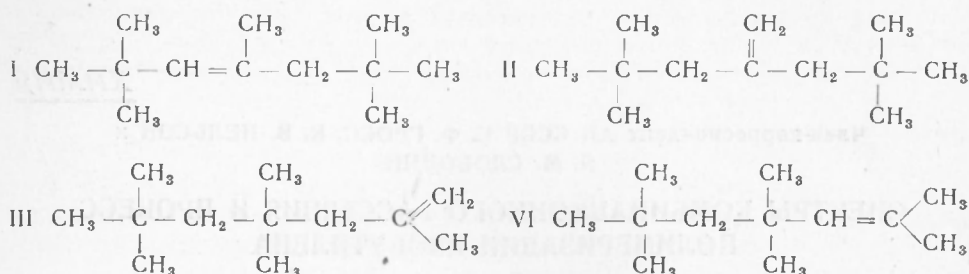
Среди частот полученного нами спектра комбинационного рассеяния света для этой фракции содержатся следующие интересные нас частоты: 1100, 1404, 1644, 1668, 3079  $\text{см}^{-1}$ .

Частота 1668  $\text{см}^{-1}$  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\*.

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



Полученный нами спектр комбинационного рассеяния тримера, приготовленного полимеризацией изобутилена флоридином, 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  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_6$  свидетельствуют о присутствии группы  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ . Частота  $\nu_5$  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».

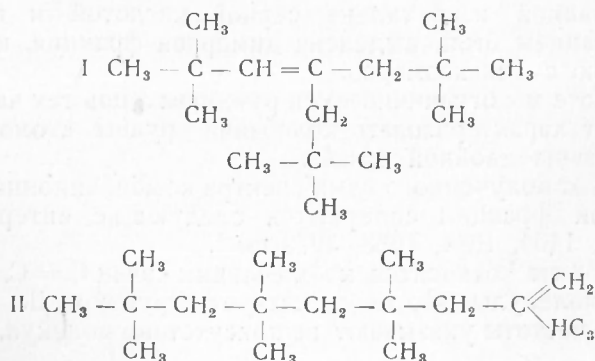
Существенным фактом, отличающим спектр тримера от спектра димера, является присутствие в спектре триизобутилена трех частот для двойной связи:  $\nu_3 = 1636 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 1652 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_5 = 1671 \text{ см}^{-1}$ , причем две из них  $\nu_3$  и  $\nu_4$  попадают в область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

Нам кажется не случайным, что частоты  $\nu_3$  и  $\nu_4$  симметрично смещены относительно положения частоты двойной связи  $1644 \text{ см}^{-1}$ , имеющейся в димере изобутилена.

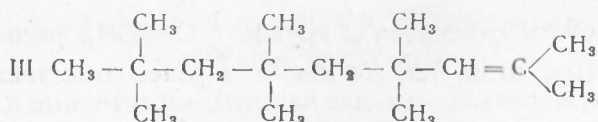
На объяснении этого мы остановимся ниже.

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

Предположительно, им в настоящее время приписываются следующие структуры<sup>(1)</sup>:

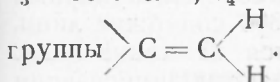


\* Спектры димерных форм I и II в отдельности были получены ранее другими авторами<sup>(2)</sup> по иному поводу.



Нами тетрамер был выделен из продуктов полимеризации изобутилена флоридином.

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

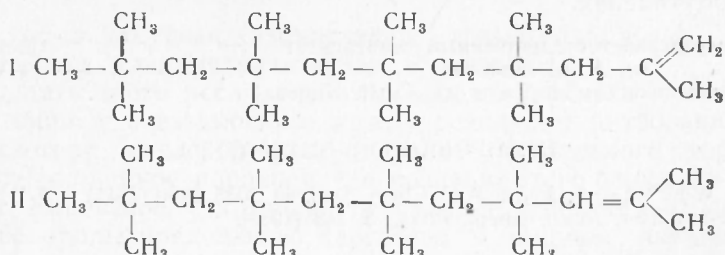


Как и для тримера, в спектре тетраизобутилена наблюдаются две интенсивные линии для двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ , расположенной на конце цепи, с частотами  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , симметрично смещенными относительно частоты двойной связи диизобутилена  $1644 \text{ см}^{-1}$ .

Частота двойной связи в «середине» цепи (около  $1670 \text{ см}^{-1}$ ) 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 флоридином.

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  $\text{>C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ .

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

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  $\nu_3$  и  $\nu_4$  симметрично смещены относительно положения частоты двойной связи диизобутилена  $1644 \text{ см}^{-1}$ .

Полимер со средним молекулярным весом 800. Образец полимера был получен полимеризацией изобутилена флоридином 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 диизобутилена  $1644 \text{ см}^{-1}$  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 полиизобутилен 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  $1644 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в димере, не встречается ни в тримере, ни в тетрамере, ни в последующих полиизобутиленах. Вместо нее появляются две симметрично расположенные частоты, смещенные относительно положения  $1644 \text{ см}^{-1}$  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 полиизобутиленах.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова  
Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова

Поступило  
11 V 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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