

УДК 541.64 : 543.422.6

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ОЛИГОМЕРОВ ИЗОЦИАНАТОВ

В. А. Зубков

Полуэмпирический квантовохимический метод CNDO/S применяется к расчету спектров олигомеров $\text{H}(\text{CONH})_n\text{H}$ ($n_{\text{макс}}=6$) для выяснения происхождения наблюдаемых полос поглощения в УФ-спектре полибутилизоцианата (ПБИЦ). Из анализа полученных при расчете данных следует, что наблюдаемые в ПБИЦ полосы поглощения представляют собой совокупности близко расположенных переходов примерно одинаковой интенсивности. Наблюдаемой интенсивной полосе в области 249 нм отвечает группа переходов, соответствующая $\pi\pi^*$ -переходу мономерного звена ПБИЦ. Электронная делокализация в гораздо меньшей степени влияет на спектр полиизоцианатов, чем это имеет место, например, в полиенах. Электронные переходы, образующие наблюдаемые полосы, носят, по крайней мере, частично локальный характер. Обсуждаются причины расхождения между вычисленными и наблюдаемыми длинами волн электронных переходов.

В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению структуры полибутилизоцианата (ПБИЦ). Исследования, проведенные различными методами, свидетельствуют о том [1–5], что ПБИЦ в растворе обладает протяженной жесткой структурой. Недавно Трокселл и Шерага показали [6], что для исследования поляризационных свойств электронных переходов и гибкости жестких полимеров весьма эффективным может оказаться изучение линейного дихроизма спектра поглощения. Эти авторы выявили ряд интересных особенностей электронных переходов в ПБИЦ. Так, обнаруженные ими две интенсивные полосы поглощения — одна с $\lambda_{\text{погл}}=249$ нм, а другая с $\lambda_{\text{погл}}<203$ нм — не поддаются простой интерпретации. Низкомолекулярные модельные соединения обнаруживают заметное поглощения ($\pi\pi^*$ -переходы) в области длин волн, не превышающих 220 нм [6, 7].

Наличие в ПБИЦ, обладающем мономерным звеном $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-$, сопряжения между π -электронами группы CO и неподеленной парой электронов атома N благоприятствует электронной делокализации вдоль остова макромолекулы, и можно было бы предположить, что электронная делокализация вызывает длинноволновый сдвиг $\pi\pi^*$ -переходов амидного хромофора.

Степень электронной делокализации и ее влияние на спектры в значительной мере зависят от пространственной структуры макромолекулы. Барьеры внутреннего вращения вокруг связей C–N в полиизоцианатах довольно велики (~ 10 ккал/моль по теоретическим оценкам [8]), и это обстоятельство благоприятствует стабилизации плоской *цис-транс*-конформации остова макромолекулы (рис. 1). Однако в ПБИЦ в плоской *цис-транс*-конформации возникают сильные стерические взаимодействия между *n*-бутиловыми боковыми цепями и карбонильными группами, эти взаимодействия ослабляются поворотами вокруг связей C–N, что приводит к возникновению в ПБИЦ спиральной конформации, наличие которой подтверждается рентгеноструктурным анализом кристаллического ПБИЦ [9].

Электронная делокализация вдоль остова спиральной макромолекулы должна приводить к появлению у электронных состояний группы симметрии спирали и, следовательно, к поляризации электронных переходов вдоль или перпендикулярно оси спирали. Но анализ данных линейного дихроизма ПБИЦ показал, что 249 и <203 нм полосы поляризованы соответственно под углами 44 и 53° к оси спирали [6].

Трокселл и Шерага считают [6], что спиральная конформация может способствовать возникновению или усилению локальных переходов, отсутствующих или запрещенных в плоской конформации.

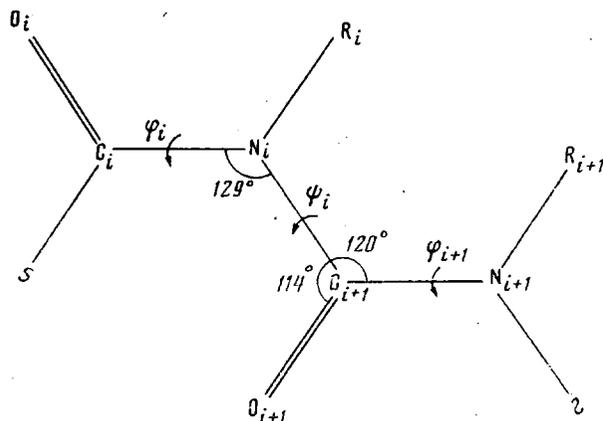


Рис. 1. Участок полиизоцианата в *цис-транс*-конформации ($\varphi_i = \varphi_{i+1} = 180^\circ$, $\psi_i = 0$). Значения валентных углов приведены для кристаллического ПБИЦ ($R = C_6H_5$), у которого $l_{CN} \cong 1,40 \text{ \AA}$ и $l_{CO} = 1,24 \text{ \AA}$ [9]

В предлагаемой работе для выяснения происхождения наблюдаемых электронных переходов в ПБИЦ мы выполнили расчет спектров модельных олигомеров $H(CONR)_nH$ полуэмпирическим квантовохимическим методом CNDO, учитывающим все валентные электроны.

При расчете мы воспользовались методом CNDO/S [10, 11], успешно применяемым для теоретического анализа спектров различных органических соединений. Этот метод предполагает учет конфигурационного взаимодействия одновозбужденных конфигураций. Силы осцилляторов f вычисляли по обычным рецептам метода CNDO [12].

Длины связей и валентные углы брали из данных рентгеноструктурного анализа ПБИЦ [9] (рис. 1). Расчет проводили для различных значений пары последовательных углов внутреннего вращения φ_i и ψ_i (рис. 1). Так как мы рассматривали только спиральные олигомеры, то $\varphi_i = \varphi_{i+1} = \varphi_{i-1}$ и $\psi_i = \psi_{i+1} = \psi_{i-1}$. Наибольшее внимание мы уделяли расчетам олигомеров с углами $\varphi_i = -40^\circ$, $\psi_i = 140^\circ$, которые, согласно теоретическим оценкам [8], отвечают минимуму конформационной энергии, и олигомерам с углами $\varphi_i = -55^\circ$, $\psi_i = 163^\circ$, соответствующими кристаллическому ПБИЦ [9].

Для определения направления электрических дипольных моментов переходов относительно оси спирали применяли выражения из [13].

Расчет олигомеров $H(CONH)_nH$ ($n_{\max} = 6$) показал, что для спектров этих соединений характерны три группы переходов (рис. 2): длинноволновая группа слабых переходов в области 300 нм с $f_{\text{пер}} \sim 10^{-4}$, затем следует группа интенсивных переходов ($f_{\text{пер}} \sim 0,2 - 0,3$) в области 170—190 нм, и далее в области 120—140 нм выявляется еще одна группа интенсивных переходов.

Исследуя зависимость рассчитанных спектров от длины цепи n , можно сделать некоторые заключения о степени электронной делокализации. Мы приведем ряд полученных данных для переходов 170—190 нм, которые как мы полагаем, соответствуют полосе 249 нм. Основные характери-

Таблица 1

Характерные длины волн $\lambda_{\text{макс}}$, $\lambda_{\text{мин}}$, $\bar{\lambda}^*$ и соответствующие силы осцилляторов $f_{\text{макс}}$, $f_{\text{мин}}$, \bar{f} группы переходов 170—190 нм для $n=2, 4, 6$ при

$$\varphi_i = -40^\circ \text{ и } \varphi_i = 140^\circ$$

$$(\bar{\lambda}, \lambda_{\text{макс}}, \lambda_{\text{мин}}, \text{нм})$$

n	KB **	$\bar{\lambda}$	\bar{f}	$\lambda_{\text{макс}}$	$f_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{мин}}$	$f_{\text{мин}}$
2	4.2	174	0,330	187	0,132	163	0,070
4	8.4	177	0,336	186	0,056	166	0,074
6	12.6	177	0,373	186	0,027	168	0,104

$$* \bar{\lambda} = \sum_{i=1}^m \lambda_i f_i / \sum_{i=1}^m f_i \text{ с суммированием по всем переходам } i \text{ в группе из } m \text{ переходов,}$$

$\bar{f} = \sum_{i=1}^m f_i / n$, $\lambda_{\text{макс}}$, $\lambda_{\text{мин}}$ — соответственно длины волн самого длинноволнового и самого коротковолнового переходов в группе, $f_{\text{макс}}$, $f_{\text{мин}}$ — соответствующие им силы осцилляторов в расчете на одно мономерное звено.

** Конфигурационное взаимодействие (KB) $r-s$ означает, что учитываются все одновозбужденные конфигурации, полученные при переходах с r верхних занятых орбит на s нижних свободных.

Таблица 2

Расчитанные и экспериментальные [15] значения длины волны $\lambda_{\text{макс}}$ полосы поглощения олигомеров полненов $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$

n	KB	$\lambda_{\text{расч}}$ $\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{эксп}}$ $\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{эксп}}$ — $\lambda_{\text{расч}}$ макс	n	KB	$\lambda_{\text{расч}}$ $\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{эксп}}$ $\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{эксп}}$ — $\lambda_{\text{расч}}$ макс
2	2.2	215	217	2	5	5.5	296	334	38
3	3.3	249	268	19	6	6.6	313	364	51
4	4.4	276	304	28					

Таблица 3

Зависимость от углов φ_i и φ_i' характерных длин волн тетрамеров и димеров λ , нм

n	φ_i^0	$\varphi_i'^0$	KB	$\bar{\lambda}$	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{мин}}$	n	φ_i^0	$\varphi_i'^0$	KB	$\bar{\lambda}$	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{мин}}$
4	163	-55	12.6	179	186	172	2	163	-55	10.6	181	187	175
4	0	180	12.6	175	188	173	2	140	140	10.6	189	196	179
2	-40	140	10.6	181	194	170	2	0	180	10.6	182	186	179

Таблица 4

Углы φ между направлениями моментов переходов и осью спирали в $\text{H}(\text{CONH})_6\text{H}$ и $\text{H}(\text{CONH})_4\text{H}$ для $\varphi_i = -40^\circ$ и $\varphi_i = 140^\circ$

$\text{H}(\text{CONH})_6\text{H}$ (KB=12.6)			$\text{H}(\text{CONH})_4\text{H}$ (KB=8.4)			$\text{H}(\text{CONH})_6\text{H}$ (KB=12.6)			$\text{H}(\text{CONH})_4\text{H}$ (KB=8.4)		
λ , нм	f	φ°	λ , нм	f	φ°	λ , нм	f	φ°	λ , нм	f	φ°
186	62	90	186	0,226	90	180	0,393	69	166	0,295	65
183	22	62	182	0,264	24	177	0,332	44	—	—	—
182	189	60	180	0,224	69	168	0,623	56	—	—	—
182	115	43	176	0,313	65						

стики группы переходов — характерные длины волн $\bar{\lambda}$, $\lambda_{\text{макс}}$ и $\lambda_{\text{мин}}$ (см. примечание к табл. 1) и соответствующие им силы осцилляторов мало зависят от n , как это следует из данных табл. 1.

Проведенный нами для сравнения расчет спектров *транс*-полиенов (табл. 2), у которых электронная делокализация решающим образом влияет на электронные переходы, выявил отчетливый рост $\lambda_{\text{погл}}^{\text{расч}}$ с ростом цепи, находящийся в удовлетворительном согласии с опытом. С другой стороны, если бы в ПБИЦ полоса 249 нм возникла лишь за счет локального перехода, максимально проявляющегося только в какой-либо определенной

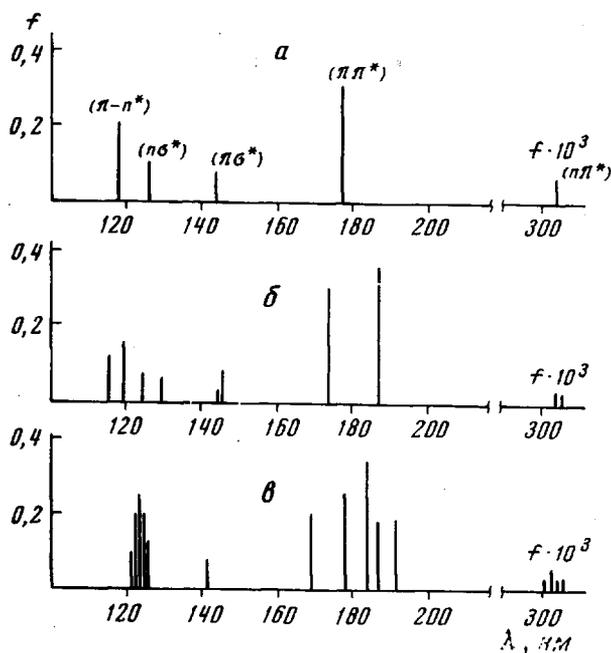


Рис. 2. Схематическое изображение рассчитанных спектров олигомеров $\text{H}(\text{CONH})_n\text{H}$ для $n=1, 2, 4$. Для плоского амида (а) в скобках приведена классификация переходов:

а: $n=1$, $\varphi=0$; б: $n=2$, $\varphi=163^\circ$, $\psi=-55^\circ$; в: $n=4$; $\varphi=-40^\circ$, $\psi=140^\circ$

спиральной конформации, то можно было бы ожидать, что изменение углов φ_i и ψ_i в большей степени влияло бы на спектр, чем это выявилось в наших расчетах (табл. 3).

О степени делокализации переходов можно также судить по направлениям характеризующих их электрических моментов. В табл. 4 приводятся значения углов между осью спирали и моментами переходов 170—190 нм, рассчитанными для $\varphi_i=-40^\circ$ и $\psi_i=140^\circ$ с $n=4$ и 6.

Оказалось, что суммарная поляризация переходов 170—190 нм в тетрамере и гексамере одинакова и составляет 57° относительно оси спирали. (Экспериментальное значение для полосы 249 нм равно 44° [6].) В обоих случаях только один, самый длинноволновый из переходов может быть полностью делокализованным, так как он поляризован перпендикулярно оси спирали и его поляризация соответствует группе симметрии спирали.

До сих пор мы считали, что экспериментальной полосе 240 нм соответствует рассчитанная группа переходов 170—190 нм. Средние длины волн этой группы, вычисленные для различных олигомеров, близки к 180—190 нм. Разницу в 60—70 нм между рассчитанными $\bar{\lambda}$ и наблюдаемой $\lambda_{\text{погл}}$ можно частично объяснить влиянием растворителя. Кроме того, проведенные нами оценки показали, что замена в олигомерах H на C_6H_5 и увеличение степени конфигурационного взаимодействия также могут при-

вести к длинноволновому сдвигу интересующих нас переходов в области 170—190 нм на 15—20 нм. Указанные факторы уменьшают границу между рассчитанной $\bar{\lambda}$ и наблюдаемой $\lambda_{\text{полн}}$ до 30—40 нм. Лучшего совпадения получить не удается, что, по-видимому, связано с недостатками метода CNDO/S.

Нам представилось интересным провести расчет спектра полиизоцианатов в π -приближении простым методом Хюккеля. Проведенный расчет с параметрами, применявшимися ранее для амидов [14], обнаружил отчетливый рост $\lambda_{\text{макс}}^{\text{расч}}$ с увеличением длины цепи, хотя полученное длинноволновое смещение гораздо меньше, чем в полиенах, где $\lambda_{\text{макс}}^{\text{расч}} \rightarrow 553$ нм [15]. Ниже приведены значения $\lambda_{\text{макс}}$ в $\text{H}(\text{CONH})_n\text{H}$, рассчитанные простым методом Хюккеля * в π -приближении для углов $\varphi_i = -40^\circ$ и $\psi_i = 140^\circ$.

n	1**	1***	2	4	6	10	20	45
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	177	191	207	216	218	219	220	220

Автор благодарит Т. М. Бирштейн за интерес к работе и обсуждение результатов.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Burchard, Makromolek. Chem., 67, 182, 1963.
2. N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Lenz, J. Polymer Sci., A3, 393, 1965.
3. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjumtsev, Yu. P. Getmanchuk, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
4. H. Yu, A. J. Bur, L. J. Fetters, J. Chem. Phys., 44, 2568, 1966.
5. A. J. Bur, D. E. Roberts, J. Chem. Phys., 51, 406, 1969.
6. T. C. Troxell, H. A. Scheraga, Macromolecules, 4, 528, 1971.
7. H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, J. Chem. Phys., 47, 1201, 1967.
8. И. С. Милевская, Т. М. Бирштейн, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A16, 2787, 1974.
9. U. Schmueli, W. Traub, K. Rosenheck, J. Polymer Sci., 7, A-2, 515, 1969.
10. J. Del Bene, H. H. Jaffé, J. Chem. Phys., 48, 1807, 1968.
11. J. Del Bene, H. H. Jaffé, J. Chem. Phys., 48, 4050, 1968.
12. R. L. Ellis, G. Kuehnlenz, H. H. Jaffé, Theor. Chim. Acta, 26, 131, 1972.
13. Т. И. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964, стр. 196.
14. S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 164, 1952.
15. H. Suzuki, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules; Acad. Press, New York - London, 1967, p. 206.

* Резонансные интегралы β_{CN} полагались равными $\beta_{\text{CN}}^{\text{пл}}|\cos \varphi_i|$ и $\beta_{\text{CN}}^{\text{пл}}|\cos \psi_i|$, где $\beta_{\text{CN}}^{\text{пл}}$ - резонансный интеграл для амидов [14].

** Плоский хромофор $>\text{N}-\text{CO}$.

*** Угол поворота вокруг $\text{C}-\text{N}$ равен -40° .