

ЛИТЕРАТУРА

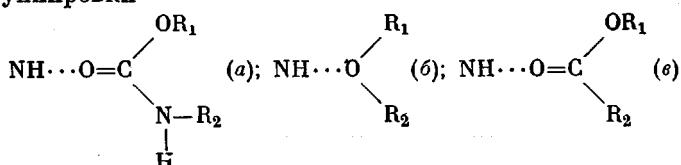
1. T. Jr. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
 2. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 107.
 3. Toshio Ito, Takayuki Otsu, Minoru Imoto, J. Polymer Sci., 48, 81, 1966.
 4. Ю. Д. Семчиков, А. Н. Егорочкин, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., Б15, 893, 1973.
 5. С. С. Спасский, Л. Ю. Карась, Высокомолек. соед., 3, 505, 1961.
 6. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968.
 7. Б. Р. Монцибович, Б. А. Попов, Программирование и стандартные программы для ЭЦВМ «Промин» и «Промин-М», «Наукова думка», 1969, стр. 270.
 8. Я. Гейровский, Я. Куга, Основы полярографии, «Мир», 1965, стр. 77.
 9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 605.
 10. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, Высокомолек. соед., Б19, 18, 1977.
-

УДК 541(64+571.9)

О ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ В СОЕДИНЕНИЯХ С УРЕТАНОВЫМИ И АМИДНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Куценко О. М., Храновский В. А., Гриценко Т. М.

Принято считать, что в полиэфиуретановых системах возможно образование трех типов водородных связей: а) с карбонилом уретановой группировки, б) с простым эфирным кислородом и в) с карбонилом сложноэфирной группировки



В работе [1] нами исследованы методом ИК-спектроскопии водородные связи в многокомпонентных уретановых сополимерах, полученных на основе простых эфиров гликолей и диизоцианатов. Следовательно, в них можно ожидать образование Н-связи типов а и б. Однако наличие в уретановой группе алcoxильного кислорода обуславливает возможность образования Н-связи и с ним. Это предположение не лишено оснований, поскольку с алcoxильным кислородом в сложноэфирной группе Н-связь показана в работе [2].

Данная работа посвящена исследованию влияния водородных связей на ИК-спектры ряда соединений с уретановыми и амидными группировками, представляющими собой модельные системы.

ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20. Образцы использовали в виде порошка, запрессованного в KBr, и растворы в хлороформе концентрации 0,25–2,0 %.

Как видно из таблицы, где приведены характеристики некоторых полос поглощения, в ИК-спектрах исследованных в данной работе модельных соединений для первых шести отсутствуют полосы поглощения свободных от Н-связи C=O-групп в конденсированном состоянии, которые должны находиться в области 1700–1720 cm^{-1} , судя по положению ее для разбавленного раствора, где водородные связи не образуются. В случае же соединения 7, в спектре конденсированной фазы, кроме полосы 1690 cm^{-1} (ассоциированные группы C=O), четко наблюдается полоса 1715 cm^{-1} свободных от Н-связи групп C=O. В спектре раствора она находится при 1718 cm^{-1} . Эти полосы почти не перекрываются, и соотношение их интен-

Положение (ν , см^{-1}) и полуширины ($\nu^{1/2}$, см^{-1}) полос в ИК-спектре модельных соединений²

Соединение, №	Формула	NH (валентные колебания)				C=O (валентные колебания)				NH (деформационные колебания)				
		конденсированная фаза		раствор		конденсированная фаза		раствор		конденсированная фаза			раствор	
		ν	$\nu^{1/2}$	ν	$\nu^{1/2}$	ν	$\nu^{1/2}$	ν	$\nu^{1/2}$	ν	2ν	$\nu^{1/2}$	ν	$\nu^{1/2}$
1	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{(CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	3340	28	3453	24	1690	25	1720	30	1540	3065	20	1528	48
2	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{(CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	3315 3335	—	3455	25	1694	30	1712	32	1542	3070	35	1522	42
3	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 \\ & & / \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{(CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{CH} & & \backslash \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{O} & \text{O} & \end{array}$	3332	33	3452	25	1684	30	1708	32	1544	3070	28	1517	50
4	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{(CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	3332	30	3452	24	1690	20	1718	32	1538	3060	25	1522	48
5	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{(CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	3330	30	3452	25	1685	26	1702	35	1539	3055	20	1520	50
6	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{(CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	3340	30	3451	25	1690	22	1722	30	1539	3065	20	1530	50

Таблица (окончание)

Соединение, №	Формула	NH (валентные колебания)				C=O (валентные колебания)				NH (деформационные колебания)				
		конденсированная фаза		раствор		конденсированная фаза		раствор		конденсированная фаза		раствор		
		v	v ^{1/2}	v	v ^{1/2}	v	v ^{1/2}	v	v ^{1/2}	v	2v	v ^{1/2}	v	v ^{1/2}
7	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	3330	32	3465	20	1690 1715	18 8	1718	30	1544	3080	40	1527	40
8	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	3303	30	3450	30	1640	30	1668	28	1545	3070	30	1537	40
9	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{ClCH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{(CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl} \\ & \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	3272	39	3426	25	1653	19	1673	27	1558	3090	25	1533	23
10	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	3320	95	—	—	1722 1740	—	—	1552	3045	50	—	—	

сивностей таково, что указывает на количество свободных C=O-групп не менее 13%, если принять, что при образовании H-связи полоса $\nu_{C=O}$ только смещается в длинноволновую область без изменения коэффициента поглощения. В то же время в спектре не наблюдается присутствия свободных NH-групп для конденсированной фазы ни по валентным (3460 см^{-1}), ни по деформационным (1530 см^{-1}) колебаниям. Следовательно, можно предположить, что часть групп NH, не связанных водородной связью с карбонильным кислородом (порядка 13%), образует H-связь с алcoxильным

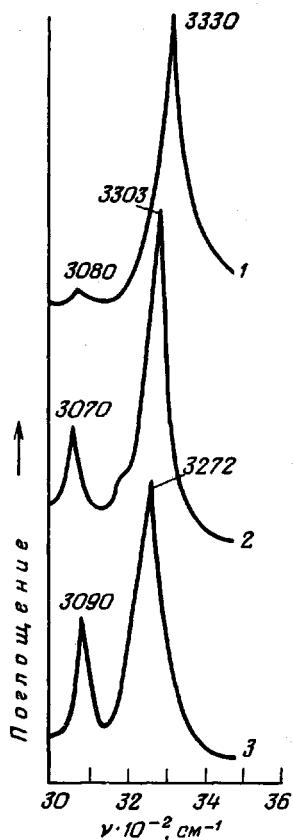


Рис. 1

Рис. 1. Истинная интенсивность полосы обертона амид II с изменением Δv : 1 – соединение 7; 2 – 8; 3 – 9

Рис. 2. Корреляция между отношением интенсивности обертона амид II к интенсивности валентных колебаний NH и разностью их частот

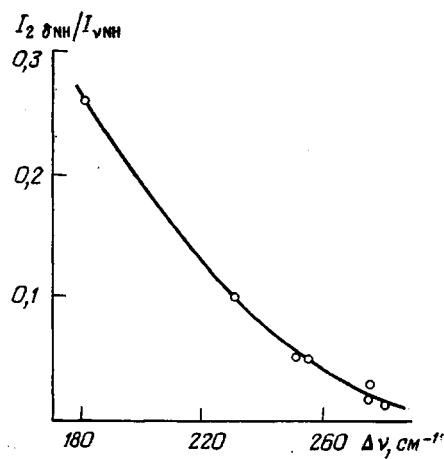


Рис. 2

кислородом уретановой группы. Если это так, то на способность алcoxильного кислорода вступать в H-связь не столько могут повлиять группы боковых заместителей, сколько способ расположения уретановых групп в цепи.

Природа боковых заместителей, по-видимому, в малой степени влияет на прочность межмолекулярной водородной связи (малая растворимость соединений не позволила уточнить это), а несколько различные смещения ν_{NH} , $\nu_{C=O}$, δ_{NH} при переходе от раствора к твердой фазе в исследуемом ряду соединений 1–6 не являются критерием этого влияния. Что же касается формы полос поглощения, то, как видно из таблицы, полуширина их почти постоянна для однотипного ряда соединений (1–6) в растворе, однако несколько различна в случае конденсированной фазы. Это, может быть, обусловливается разновидностью надмолекулярных структур. Для соединения 2 наблюдаются две полосы поглощения в области валентных колебаний ассоциированных NH-групп. Были установлены две кристаллические структуры этого соединения, в которых, вероятно, образуются несколько различных по энергии водородные связи.

Соединение 10, полученное на основе 2,4-толуилендиизоцианата и этилцеллозольва, отличается от предыдущих модельных соединений наличием жесткого фрагмента — ароматического кольца, введение в цепь которого вызывает смещение полосы валентных колебаний карбонила в высокочастотную область (1722 и 1740 см^{-1}). Высокочастотная компонента соответствует полосе поглощения карбонила не связанного Н-связью, поскольку наличие эфирного кислорода у боковых заместителей предопределяет возможность образования второго типа водородной связи с эфирным кислородом. Группы NH полностью связаны Н-связью. Разупорядочение в образовании водородной связи выражается в возрастании полуширины полос колебаний NH по сравнению с другими модельными соединениями. В образование нерегулярных водородных связей, возможно, вносит вклад взаимодействие π-электронного облака ароматического кольца с донорами протона.

Долгое время в литературе дискутировался вопрос об отнесении полосы поглощения в области 3050 — 3100 см^{-1} для полимеров с группировкой CONH [3—5]. В последнее время ряд исследователей считает ее обертоном полосы деформационных колебаний NH, появляющимся вследствие резонанса Ферми с основным валентным колебанием NH [6]. Если это так, то при улучшении условий резонанса, т. е. при сближении частот $2\delta_{\text{NH}}$ и ν_{NH} интенсивность первой полосы должна возрастать. На такой эффект указывает теоретический расчет, приведенный в работе [7]. В исследуемом ряду модельных соединений мы смогли проследить это экспериментально. На рис. 1 приведены участки ИК-спектров соединений в конденсированной фазе. Четко наблюдается резкое увеличение интенсивности полосы поглощения в области 3070 — 3090 см^{-1} при уменьшении $\Delta\nu = \nu_{\text{NH}} - 2\delta_{\text{NH}}$. Зависимость между отношением интенсивности полосы поглощения обертона деформационного колебания NH к интенсивности полосы основного тона валентных колебаний NH и разностью частот для этих полос не носит линейный характер (рис. 2), а экспоненциально увеличивается с уменьшением $\Delta\nu$. Согласно этой зависимости, при увеличении $\Delta\nu$ интенсивность полосы $2\delta_{\text{NH}}$ стремится к нулю. Поэтому для растворов исследованных соединений заметного поглощения в указанной области не должно наблюдаться, поскольку для свободных от водородной связи групп NH полоса поглощения их смещается за 3450 см^{-1} и $\Delta\nu$ составляет в этом случае 350 см^{-1} и больше. При образовании Н-связи полоса ν_{NH} смещается в сторону меньших частот, в то время как полоса δ_{NH} смещается в сторону больших частот. Отсюда ясно, что чем прочнее водородная связь, тем меньше будет $\Delta\nu$ (с учетом правила Беджера — Бауара), а следовательно, больше и отношение $I_{2\delta_{\text{NH}}} / I_{\nu_{\text{NH}}}$. Согласно эмпирической зависимости между ΔH и $\Delta\nu^B = \nu_{\text{NH_своб}} - \nu_{\text{NH_связ}}$, с увеличением $\Delta\nu^B$ ΔH меняется все меньше. Как видно из рис. 2, с увеличением $\Delta\nu^B$ уменьшается $\Delta\nu$, т. е. соотношение $I_{2\delta_{\text{NH}}} / I_{\nu_{\text{NH}}}$ увеличивается. По-видимому, должна существовать корреляция между последней величиной и ΔH , позволяющая в некоторых случаях более надежно судить об изменении Н-связи в ряду однотипных соединений.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Гриценко, О. М. Кученко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1976, вып. 18, стр. 85.
2. И. М. Гинзбург, Сб. Оптика и спектроскопия, т. 2, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 237.
3. А. Эллиот, Инфракрасные спектры и структура полимеров, «Мир», 1972, стр. 118.
4. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Высокомолек. соед., 2, 1015, 1960.
5. C. G. Cannon, Spectrochim. acta, 16, 302, 1960.
6. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 322.
7. Tatsuo Mijazawa, J. Molec. Spectr., 4, 168, 1960.