

3. Романова Т. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: Текстильный ин-т, 1977. 121 с.
4. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976, с. 152, 158.
5. Литовченко Г. Д., Бараш А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 8, с. 1909.
6. Райд К. Курс физической органической химии. М.: Мир, 1972, с. 484.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
30.VII.1983

УДК 541.64:543.422.4

## КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ГЕОМЕТРИЕЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И СДВИГОМ ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГРУППЫ NH В АЛКИЛ-N-АРИЛУРЕТАНАХ

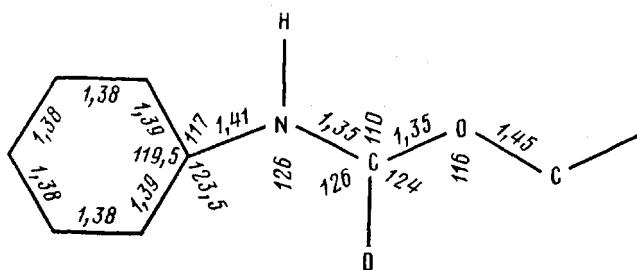
*Атовян Е. Г.*

Свойства полиуретанов (ПУ) в значительной степени определяются структурой жестких сегментов и соответственно типом водородных связей. С целью определения структуры жестких сегментов в ПУ проводятся исследования молекулярной и кристаллической структуры модельных уретанов методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов этих соединений [1–5].

В данной работе сделана попытка на примере нескольких исследованных структур алкил-N-фенилуретанов установить корреляцию между геометрическими параметрами водородной связи и сдвигом частоты валентных колебаний NH-группы  $\Delta\nu$ , обусловленным образованием этой связи. В отличие от амидов, спиртов и других соединений, образующих водородные связи X—H...Y, для которых установлены линейные соотношения между  $\Delta\nu_{\text{XH}}$  и расстоянием между атомами X и Y ( $d_{\text{X...Y}}$ ) [6, 7], уретаны с этой точки зрения не исследованы.

В работе рассмотрены децил-N-*m*-хлорфенилуретан (I) [5], этил-N-фенилуретан (II) [8], 4-пропилгептил-N-фенилуретан (III) [9], две кристаллические модификации диуретана, полученного из 4,4'-дифенилметандизоцианата и метанола (IV-1 с несимметричными уретановыми группами A и B и IV-2) [1–3], диуретан из бутандиола и дифенилметанмоноизоцианата (V) [4].

На схеме показан фенилуретановый фрагмент молекул.



Длины связей (Å) и валентные углы (градусы) усреднены по всем структурам, поскольку их величины очень близки. Плоскости уретановой группы ( $-\text{N}(\text{H})\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ) и бензольного кольца составляют угол 10–40°. Межмолекулярная водородная связь  $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$  объединяет молекулы в бесконечные цепочки. Геометрические параметры водородных связей приведены в таблице вместе с величинами сдвига максимума частоты

валентных колебаний при переходе от «свободной» группы NH в растворе  $\text{CCl}_4$  к связанной водородной связью в кристаллическом состоянии. Этот сдвиг обусловлен межмолекулярным взаимодействием  $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$  и не связан с изменением агрегатного состояния и среды [12].

Анализ представленных данных показывает, что водородная связь между атомами азота и кислорода почти линейна (угол  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$  составляет  $157-166^\circ$ ). Угол  $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}$  или  $\text{C}=\text{O}\dots\text{N}$  во всех структурах, кроме IV-2, которая будет обсуждена отдельно, также одинаков и приближает-

**Геометрические и спектральные характеристики водородных связей  
в алкил-N-фенилуретанах**

ПУ	Длина связи, Å			Угол, град		$\nu, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu_{\text{NH}}$
	$\text{N}\dots\text{O}$	$\text{N}-\text{H}$	$\text{H}\dots\text{O}$	$\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$	$\text{C}=\text{O}\dots(\text{H})\text{N}$	$\text{CCl}_4$	кристалл	
I *	2,97	0,82	2,18	1,61	173	3443	3346	97
II **	2,90	0,98	1,96 **	161	168 **	3443	3316	127
III	2,95	1,02 **	1,96 **	163 **	178 **	-	-	-
IV-1A	2,99 [3]	0,82 ***	2,21 ***	157 [2]	175 [2]	-	-	-
	2,99 [2]	0,73 [2]	2,31 [2]					
IV-1B	2,90 [3]	0,97 ***	1,99 ***	166 [2]	168 [2]	3445 [10]	3325 [2]	120
	2,90 [2]	0,88 [2]	2,05 [2]					
IV-2	2,87 [2]	0,79 [2]	2,12 [2]	165 [2]	131 [2]	3445 [10]	3275 [2]	170
V	2,98	0,93 **	2,08	-	-	-	-	102 [11]

\* Спектральные характеристики получены автором.

\*\* Рассчитано по координатам атомов, приведенных в соответствующих работах.

\*\*\* Рассчитано по координатам атомов из работы [3]. Расчеты выполнены О. С. Филиппенко, за что автор выражает ей благодарность.

ся к  $180^\circ$ . Таким образом, водородные связи в рассматриваемых структурах различаются лишь расстоянием между атомами азота и кислорода и положением атома водорода между ними.

Из зависимости  $\Delta\nu$  от  $d_{\text{N}\dots\text{O}}$ , представленной на рисунке, *a* следует что

$$\Delta\nu = 0,333 \cdot 10^3 [3,27 - d_{\text{N}\dots\text{O}} (\text{\AA})], \sigma(\Delta\nu) = 5 \text{ см}^{-1} \quad (1)$$

Полученная эмпирическая зависимость близка к приведенной в работе [7] для амидов

$$\Delta\nu (\text{см}^{-1}) = 0,548 \cdot 10^3 (3,21 - d_{\text{N}\dots\text{O}}), \sigma(\Delta\nu) = 24 \text{ см}^{-1},$$

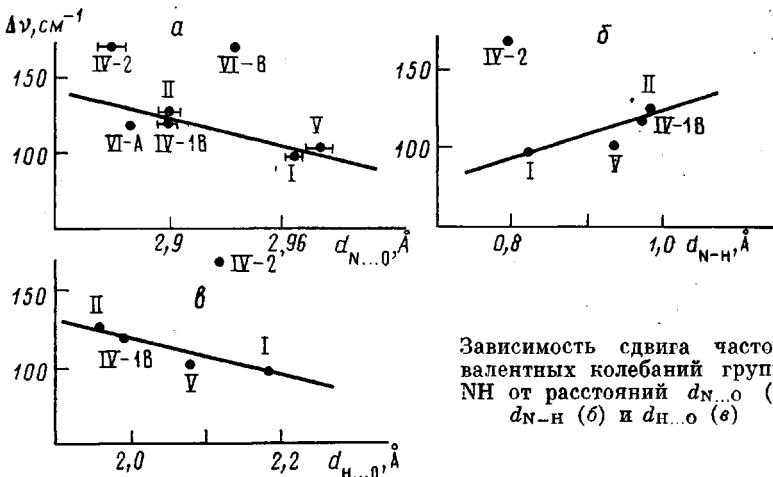
но в отличие от нее среднеквадратичное отклонение в значениях  $\Delta\nu$  не превышает погрешности эксперимента.

Лучшая корреляция в случае уретанов обусловлена выбором узкого ряда соединений и учетом углов между связями  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{H}-\text{N}$ . Последний фактор, не учтенный при выводе корреляционной зависимости для амидов, имеет большое значение [13]. Так, например, в некоторых амивах, циануровой кислоте [13] и формамиде [7] при практически равных  $d_{\text{N}\dots\text{O}}$  значения  $\Delta\nu$  гораздо больше в том случае, когда угол  $\text{C}=\text{O}\dots(\text{H})\text{N}$  близок к  $120^\circ$ , чем при коллинеарном расположении связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}$ . Для иллюстрации сказанного на рисунке, *a* приведены данные для двух водородных связей, образующихся в кристаллах формамида. Точка VI-A соответствует коллинеарному расположению  $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$ , а точка VI-B характеризует водородную связь, в которой угол  $\text{C}=\text{O}\dots(\text{H})\text{N}$  равен  $120^\circ$ . Видно, что в последнем случае при большей величине  $d_{\text{N}\dots\text{O}}$  и казалось бы более слабой водородной связи,  $\Delta\nu$  гораздо больше, чем в первом.

Аналогичная картина наблюдается и для рассматриваемых уретанов. Из рисунка, *a* видно, что в соединении IV-2, в структуре которого угол  $\text{C}=\text{O}\dots(\text{H})\text{N}$  равен  $130^\circ$ ,  $\Delta\nu$  гораздо больше, чем в уретанах с коллинеарным расположением связей  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{N}-\text{H}$ . Отмеченные факты влияния угловой геометрии связи  $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$  на  $\Delta\nu$  наводят на мысль о различной

природе водородных связей  $C=O \dots H-X$ , образующихся под углом 120 и  $180^\circ$  к вектору связи  $C=O$ .

Согласно современным представлениям о природе водородной связи [14, 15], при достаточно малом  $d_{H\dots O}$  и угле  $120^\circ$  возникает локальное взаимодействие полярной связи  $X-H$  с неподеленной парой электронов атома кислорода, с частичным перекрыванием  $s$ -орбитали атома водорода и  $sp^2$ -орбитали неподеленной пары. Коллинеарное расположение связей  $C=O$  и  $N-H$  совпадает с предпочтительной ориентацией диполей уретановых или амидных групп. В этом случае сдвиг  $\Delta\nu$  вызывается диполь-ди-



Зависимость сдвига частоты валентных колебаний группы  $NH$  от расстояний  $d_{N\dots O}$  (a),  $d_{N-H}$  (b) и  $d_{H\dots O}$  (c)

польным взаимодействием полярных групп как целого. По-видимому, церекрывание орбиталей (при одних и тех же расстояниях между атомами-участниками водородной связи) больше ослабляет связь  $N-H$ , чем чисто электростатическое взаимодействие, и, как следствие, увеличивает  $\Delta\nu$ .

Для алкил- $N$ -арилуретанов с коллинеарным расположением связей  $C=O$  и  $N-H$  также наблюдаются линейные соотношения

$$\Delta\nu = 0,129 \cdot 10^3 (2,93 - d_{H\dots O}), \sigma(\Delta\nu) = 2 \text{ см}^{-1} \quad (2)$$

$$\Delta\nu = 0,170 \cdot 10^3 (d_{N-H} - 0,25), \sigma(\Delta\nu) = 3 \text{ см}^{-1} \quad (3)$$

показанные на рисунке, б, в. Точка V заметно отклоняется от прямой линии, очевидно, из-за недостаточной точности определения координат атома водорода и поэтому при расчете ее не учитывали.

Сопоставление всех трех прямых на рисунке позволяет предполагать, что каждому расстоянию  $d_{H\dots O}$  должно соответствовать вполне определенное положение атома водорода между атомами азота и кислорода, т. е. определенные  $d_{N-H}$  и  $d_{H\dots O}$ . Если такое заключение верно, то в структуре III значения этих параметров (в отличие от приведенных в таблице) должны быть равны соответственно 0,87 и 2,11 Å при  $\Delta\nu = 105-110 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие в нашем распоряжении указанного вещества пока не позволяет проверить это предположение.

Исходя из полученных корреляций можно составить представление о геометрии водородных связей не только в кристаллических, но и в аморфных ПУ, полученных из арилизоцианатов. Так, если  $\Delta\nu < 130-140 \text{ см}^{-1}$ , то угол  $C=O \dots (H)N$  скорее всего близок к  $180^\circ$  и расстояния определяются уравнениями (1)-(3). Если же  $\Delta\nu > 150 \text{ см}^{-1}$ , то с большой вероятностью можно считать, что этот угол  $\sim 120^\circ$ . Анализ литературных и собственных данных по  $\Delta\nu$  показывает, что последний тип водородной связи характерен для уретанов с орто-заместителями к уретановой группе и только в кристаллическом состоянии [11, 12]. В аморфном состоянии

(расплаве или растворе)  $\Delta\nu$  не превышает  $120 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствуя о том, что ответственным за сдвиг  $\Delta\nu$  является диполь-дипольное взаимодействие полярных уретановых групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Blackwell J., Gardner K. H.* Polymer, 1979, v. 20, № 1, p. 13.
2. *Hocker J., Born L.* Polymer Letters, 1979, v. 17, № 11, p. 723.
3. *Gardner K. H., Blackwell J.* Acta Cryst. B, 1980, v. 36, part 8, p. 1972.
4. *Born L., Hespe H., Crone J., Wolf K. H.* Colloid and Polymer Sci., 1982, v. 260, p. 819.
5. *Аговян Е. Г., Филипенко О. С.* Докл. АН СССР, 1983, т. 273, № 5, с. 1147.
6. *Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R. E.* J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 24, p. 6480.
7. *Pimentel G. C., Sederholm C. H.* J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 4, p. 639.
8. *Ganis P., Avitabile G., Migdal S., Goodman M.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 14, p. 3328.
9. *Cohen-Addad C., D'Assenza G., Tailandier G., Benoit-Guyod M.* Acta Cryst. B, 1977, v. 33, part 2, p. 348.
10. *Yokoyama T.* Advances Urethane Sci. and Technol., 1978, v. 6, p. 1.
11. *Brunette C. M., Hsu S. L., MacKnight W. J.* Polymer Preprints, 1981, v. 22, № 2, p. 353.
12. *Вагулов В. Н., Лаптий С. В., Юрек Л. А., Маличенко Б. Ф., Язловицкий А. В.* В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1972, вып. 10, с. 36.
13. *Leiserowitz By. L., Tuval M.* Acta Cryst. B, 1978, v. 34, part 4, p. 1230.
14. *Cannon C. G.* Spectrochim. Acta, 1958, v. 10, № 4, p. 341.
15. *Шустер П.* В кн.: Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. М.: Мир, 1981, гл. IV.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14.VIII.1983

УДК 541.64:539(2+3)

#### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ НАПРЯЖЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

*Акопян Л. А., Бартенев Г. М., Зобина М. Б.*

Вопрос о влиянии вида напряженного состояния приобретает важное практическое значение в связи с методами прогнозирования работоспособности полимерных деталей и изделий при различных режимах эксплуатации. В частности, необходимо знать, зависит ли от вида напряженного состояния (одноосного растяжения или сжатия, двухосного растяжения, сдвига и т. д.) скорость релаксационных процессов. В настоящее время стремятся проводить испытания полимеров и изделий из них при тех видах напряженного состояния, при которых они используются на практике. Однако возникает вопрос, возможно ли результаты испытаний при одном виде напряженного состояния переносить на другие виды напряженного состояния.

В связи с этим в данной работе приводятся результаты исследования методами релаксационной спектрометрии [1] влияния вида напряженного состояния на скорость релаксационных процессов в эластомерах.

До сих пор систематические исследования в этом направлении не проводились. В отдельных работах [2–6] представлены противоречивые данные.

Исследовали сшитые наполненные эластомеры двух типов: бутадиен-метилстирольный сополимер СКМС-10 с 60 вес. % технических углеродов в качестве наполнителей (30 вес. % ПМ-75 и 30 вес. % ДГ-100) и этилен-пропиленовый сополимер СКЭПТ-40 с 50 вес. % технического углерода ПГМ-33. Такие составы являются модельными системами, близкими к техническим эластомерным материалам.