

УДК 541.64:539.26:543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УРЕТАНОВ

Атовмян Е. Г., Алимова Л. Л., Филипенко О. С.

На основании идентичности ИК-спектров кристаллических алифатических полиуретанов и низкомолекулярных диуретанов последние выбраны в качестве моделей фрагмента полимерной цепи. Проведено полное рентгеноструктурное исследование гексаметилен-1,6-бисдецилуретана и гексаметилен-1,6-бисстилуретана. Уточнено отнесение полос в ИК-спектрах полиуретанов.

Точные сведения о структуре химических соединений являются основой для строгого описания и предсказания свойств материалов, полученных из этих соединений. Для низкомолекулярных веществ проблема получения таких сведений решается методами рентгеноструктурного анализа или нейтронографии монокристаллов. Для полимеров это практически невозможно из-за отсутствия кристаллов необходимого качества.

Все методы исследования структуры полимеров, в частности ИК-спектроскопия, являются косвенными или приближенными, поскольку требуют привлечения дополнительных данных или использования модельных представлений. Поэтому в последние годы стали появляться работы, посвященные исследованию молекулярной и кристаллической структуры низкомолекулярных веществ, моделирующих фрагменты полимерных молекул, в частности ПУ [1–6]. Однако все исследованные уретаны относятся к N-арилуретанам. Алифатические уретаны не изучены. Кроме этого, в известных работах не показано, насколько корректно полученные структурные данные могут быть перенесены на ПУ.

В настоящей работе исследованы модельные алифатические диуретаны, ИК-спектры которых практически идентичны спектрам реальных полимеров, на основании чего можно полагать, что молекулярная и кристаллическая структура полимеров и их моделей в значительной степени близки.

Полиуретан [7] и модельные соединения гексаметилен-1,6-бисдецилуретан (I) и гексаметилен-1,6-бисстилуретан (II) получены из гексаметилендиизоцианата и различных спиртов: I – из *n*-деканола, II – из этанола, ПУ – из дитетраметиленгликоля. Согласно данным работы [7], ПУ имеет две кристаллические модификации α и β , ИК-спектры которых показаны на рис. 1. На этом же рисунке представлены спектры соединений I и II.

Спектры α и β модификаций ПУ очень похожи, поскольку основные характеристические полосы обусловлены колебанием атомов, входящих в уретановую группу: это полоса валентных колебаний N–H (3300 см^{-1}) и C=O (1690 см^{-1}), связанных водородной связью, полоса деформационных колебаний N–H (1540 – 1550 см^{-1}) и полоса сложных колебаний уретановой группы в целом с максимумом при 1265 см^{-1} . Существенное различие в спектрах наблюдается лишь в области 1300 – 1370 см^{-1} , где расположены так называемые «полосы кристалличности», которые исчезают при плавлении полимера или изменяются при переходе от одной кристаллической модификации к другой [7].

При сопоставлении спектров модельных соединений и ПУ оказалось, что спектр I в основном идентичен спектру α -модификации (рис. 1, a): совпадают контуры и частоты указанных характеристических полос, совпадали также полосы при 1145 и 1060 см^{-1} (первая обусловлена колебани-

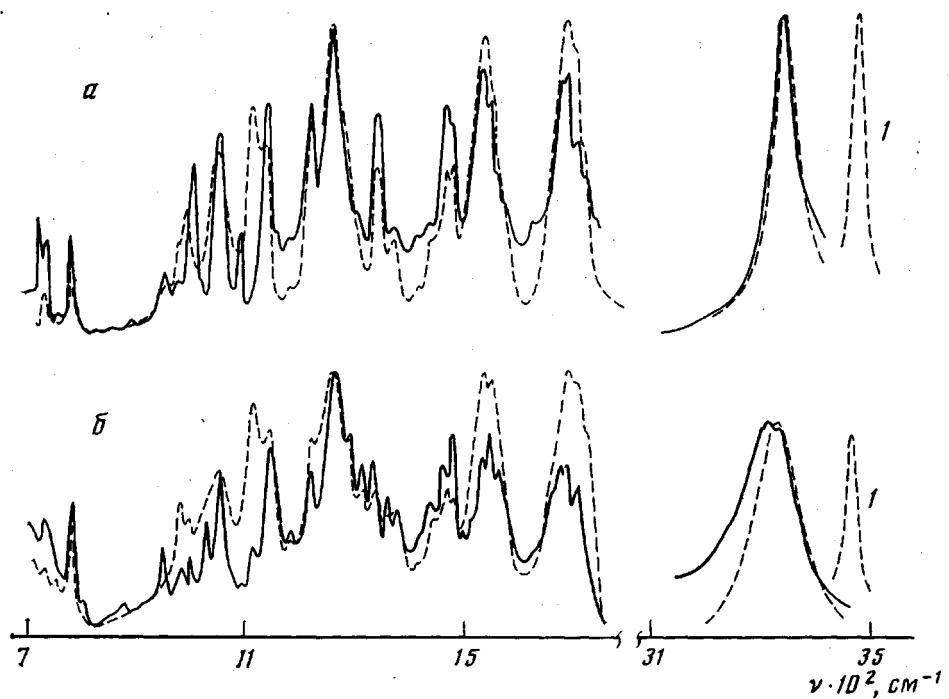


Рис. 1. ИК-спектры α и β кристаллических модификаций ПУ [1] (штриховая линия) и модельных диуретанов. a – I и α , b – II и β . I – полоса поглощения N–H в разбавленном растворе в CCl₄. Скорость сканирования 64 см⁻¹/мин

ем связи C–N_{A1k}, вторая – одна из полос, характеризующих колебание O–C_{A1k}), а в области «полос кристалличности» наблюдается одна интенсивная полоса при 1345 см⁻¹. Полосу при 1120 см⁻¹, наблюдавшуюся в спектре ПУ и отсутствующую в спектрах I и II, следует отнести к колебанию простой эфирной связи, соединяющей тетраметиленовые фрагменты в ПУ.

Спектры II и β -модификации также практически идентичны (рис. 1, б), причем в области «полос кристалличности», в отличие от спектров на рис. 1, а, наблюдается несколько разрешенных полос меньшей интенсивности. В области валентных колебаний N–H в β -модификации полоса шире, чем в α , хотя и несколько уже, чем во II. В последнем случае на широкой полосе можно отметить три максимума, свидетельствующие о возможном существовании водородных связей различного типа. В работе [8] также наблюдали широкую с несколькими максимумами полосу N–H в спектре II, что объясняли присутствием в порошке этого вещества нескольких кристаллических модификаций.

С целью установления связи между наблюдаемыми ИК-спектрами и структурой уретанов и, следовательно, ПУ было проведено полное рентгеноструктурное исследование названных модельных соединений.

Соединения I и II синтезированы из гексаметилендиизоцианата и соответствующих спиртов и очищены перекристаллизацией из горячего этанола. Температуры плавления 105–106° (I) и 82–83° (II). ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20: кристаллы I и II были растерты в порошок и запрессованы в КВр. Монокристаллы I для рентгеноструктурного исследования получены медленным испарением смешанного растворителя (этанол : гептан в отношении 1 : 1) при 40°, а II – при медленном испарении этанола.

Параметры триклинических элементарных ячеек плоскоигольчатых кристаллов I и II определены в четырехкружном дифрактометре РЭД-4: для I $a=40,704(8)$, $b=5,469(2)$, $c=4,960(2)$ Å, $\alpha=71,61(2)$, $\beta=90,99(3)$, $\gamma=50,05(2)^\circ$, $V=765,7$ Å³, $Z=1$, $d=1,05$ г/см³; для II $a=15,391(4)$, $b=13,900(3)$, $c=5,390(4)$ Å, $\alpha=84,88(5)$, $\beta=83,17(5)$, $\gamma=85,67(5)^\circ$, $V=1138$ Å³, $Z=3$, $d=1,15$ г/см³. Экспериментальные наборы структурных амплитуд получены на Cu K_α-излучении в автоматизированной системе ДАР – УМ – ЕЭСМ-6. Координаты неводородных атомов определены прямым методом и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Далее из синтезов разностной электронной плотности объективно определены все атомы водорода в структуре I и часть атомов водорода в структуре II, молекулы которого от-

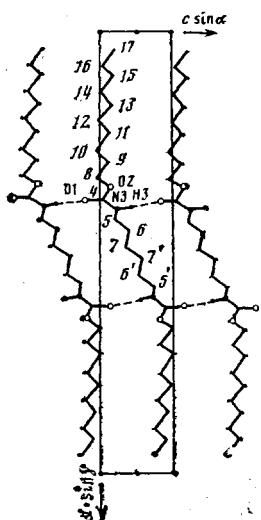


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры I на плоскость ac

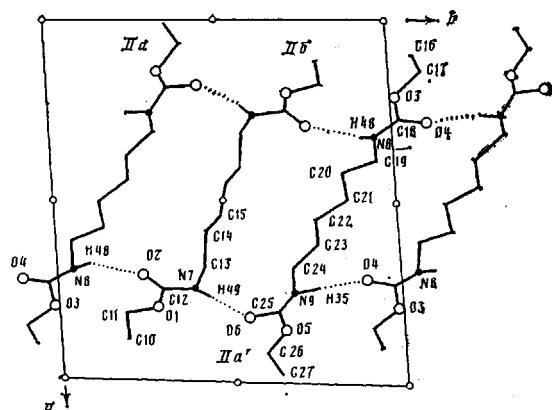


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры II на плоскость ab

личаются повышенной тепловой подвижностью. Совместное уточнение координат атомов водорода в изотропном приближении и неводородных атомов в анизотропном приближении закончено при $R=0,045$ (I) и $0,085$ (II).

Установлено, что оба модельных соединения кристаллизуются в одной и той же центросимметричной пространственной группе $P\bar{1}$. Согласно немногочисленным данным [9], в такой же группе кристаллизуются алифатические ПУ с четным числом атомов углерода между уретановыми группами. Однако структуры I и II различаются числом молекул в элементарной ячейке. Первая содержит одну молекулу в центре симметрии (рис. 2). Во второй — три молекулы (рис. 3): одна из них (IIб) занимает центросимметричную позицию, две другие (II a и II a') связаны центром симметрии, т. е. являются симметрично подобными, но собственного центра симметрии не имеют.

Однотипные фрагменты в молекулах исследованных соединений: уретановые группы (Y), центральный гексаметиленовый мостик (Γ), конце-

Таблица 1

Двугранные углы между плоскостями фрагментов в молекулах I и II

Молекулы	Углы между плоскостями, град					
	УД(Э)	УГ	ГД(Э)	У'Э'	У'Г	ГЭ'
I	15,0	11,0	25,0	—	—	—
II a	3,5	2,7	4,5	0,6	10,6	9,7
II b	5,5	100,8	102,8	—	—	—

Таблица 2

Геометрические параметры уретановых групп $C_1-N(H)-C_2(=O_1)-O_2-C_3$ в молекулах I, II a , II b и N-фенилуретанах (III) [10]

Молекулы	Длины связей, Å					Углы, град				
	C_1-N	$N-C_2$	C_2-O_2	O_2-C_3	C_2-O_1	C_1NC_2	NC_2O_2	NC_2O_1	$O_1C_2O_2$	$C_2O_2C_3$
I	1,453	1,326	1,352	1,436	1,208	121,7	110,9	125,7	123,4	117,2
II a	1,449	1,333	1,340	1,458	1,206	120,5	112,1	124,2	123,7	116,1
II a'	1,441	1,339	1,334	1,459	1,220	121,8	111,8	124,3	124,0	116,8
II b	1,442	1,348	1,337	1,450	1,201	122,3	110,8	124,5	124,7	115,5
III	1,402	1,353	1,341	1,450	1,208	126,6	109,5	126,0	124,0	116,2

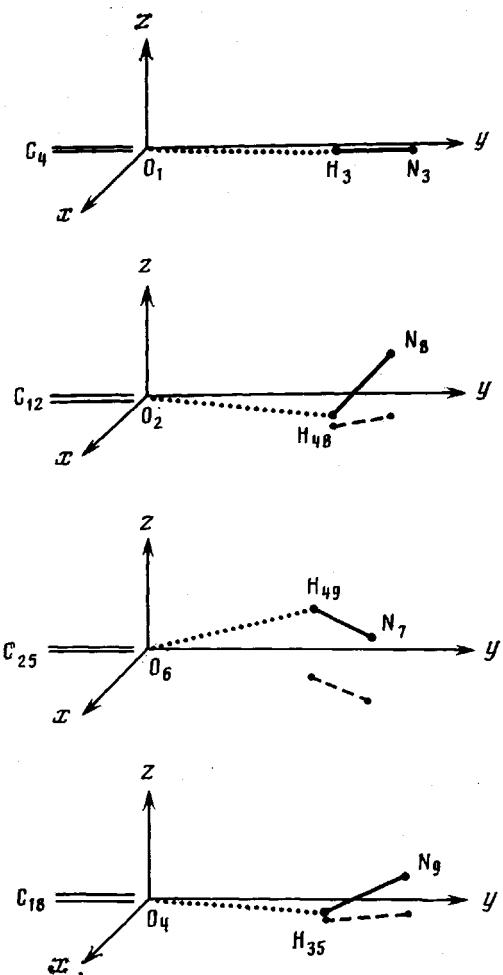


Рис. 4. Взаимная ориентация связей $C=O$ и $H-N$ при образовании межмолекулярной водородной связи в кристаллических структурах I и II. Точки — водородная связь, штриховая линия — ортогональная проекция связи $H-N$ на плоскость xy , в которой лежит уретановая группа, включающая связь $C=O$. Номера атомов те же, что и на рис. 2, 3 и в табл. 3

вые децильные (Д) и оксиэтильные (Э) фрагменты — являются плоскими, но между собой образуют различные углы, приведенные в табл. 1.

В центросимметричной молекуле I плоскость У наклонена к плоскости Д и Г на угол 15 и 11° соответственно, а между собой плоскости Д и Г составляют угол 25° . В молекулах II_a и II_b углы между плоскостями У и Э очень небольшие ($<5,5^\circ$) и приближенно можно считать этилуретановый фрагмент плоским. В этом же приближении можно считать плоской и всю молекулу II_a. Конформация молекулы II_b резко отличается: угол между плоскостями У и Г близок 90° . Отсюда следует, что конформация плоского зигзага не является доминирующей для молекулы диуретанов в целом.

Во всех трех молекулах, несмотря на различную конформацию, соответствующие длины связей и валентные углы можно считать практически одинаковыми. В углеводородных фрагментах средняя длина связи $C-C$ равна $1,51 \text{ \AA}$, а угол $C-C-C$ равен в среднем 114° . Геометрические параметры уретановых групп приведены в табл. 2 вместе с аналогичными усредненными параметрами в N-арилуретанах [10].

Упаковка молекул I в кристалле (рис. 2) в общем похожа на модель, предлагаемую для упаковки в кристаллах алифатических полиуретанов [9]: молекула вытянута вдоль длинного периода ячейки, при трансляции ее вдоль короткого периода образуются слои идентичных молекул, связанных двумя цепочками линейных водородных связей, которые также

Таблица 3

Геометрические параметры водородных связей в кристаллических структурах I и II

Молекулы	Атомы, образующие водородную связь	Длины связей, Å				Углы, град	
		N—H	O=C	N...O	H...O	N—H...O	H...O=C
I	N ₃ H ₃ ...O ₁ C ₄	0,84	1,208	2,927	2,07	177	174
	N ₈ H ₄₈ ...O ₂ C ₁₂	0,92	1,201	2,919	2,28	127	153
II	N ₇ H ₄₉ ...O ₈ C ₂₅	0,85	1,220	2,916	2,43	154	147
	N ₉ H ₃₅ ...O ₄ C ₁₈	0,96	1,206	2,895	2,02	150	164

являются идентичными. Образовавшиеся слои накладываются друг на друга так, что молекулы верхнего слоя смещены относительно молекул нижнего слоя. Расстояние между слоями 3,79 Å.

В структуре II также имеются слои молекул, связанных цепочками водородных связей (рис. 3). Но так как соседние молекулы не идентичны и рядом в ячейке находятся три различные уретановые группы, то в результате образуются три водородные связи различной геометрии. В табл. 3 приведены геометрические параметры водородных связей, а на рис. 4 показано взаимное расположение в пространстве связей C=O и H—N.

Сопоставляя структуру I и II и их ИК-спектры (рис. 1, а, б), можно сделать определенные выводы. Так, частота валентных колебаний N—H оказалась очень чувствительной к геометрии водородной связи. Колебанию N—H, возмущенному водородной связью одного типа, в кристаллическом состоянии соответствует узкая симметричная полоса, лишь немного шире полосы колебаний N—H в разбавленном растворе. Если же в одной структуре образуются водородные связи различной геометрии, то каждой из них соответствует своя узкая полоса, которые при наложении могут дать одну широкую полосу. Здесь следует отметить, что частота колебания N—H определяется не только расстоянием между атомами азота и кислорода, но и угловыми параметрами водородной связи, т. е. взаимной ориентацией связей C=O и H—N (табл. 3, рис. 4).

Различие в спектрах в области 1300–1370 см⁻¹ обусловлено различным относительным расположением плоскостей Г. Известно, что в этой области находятся полосы веерных колебаний C—H в группах CH₂. Полагаем, что параллельное расположение плоскостей Г, как в структуре I, приводит к увеличению интенсивности одной из полос, характеризующих это колебание. В том случае, когда соседние плоскости Г непараллельны, как в структуре II, это колебание характеризуется набором полос.

ЛИТЕРАТУРА

- Blackwell J., Gardner K. H. Polymer, 1979, v. 20, № 1, p. 13.
- Gardner K. H., Blackwell J. Acta Cryst. B, 1980, v. 36, № 8, p. 1972.
- Hocker J., Born L. Polymer Letters, 1979, v. 17, № 11, p. 723.
- Born L., Hocker J., Paulus H., Wölfel E. Cryst. Struct. Commun., 1981, v. 10, № 1, p. 187.
- Born L., Hespe H., Crone J., Wolf K. H. Colloid and Polymer Sci., 1982, v. 260, № 9, p. 819.
- Агоян Е. Г., Филипенко О. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, № 5, с. 1147; Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, № 8, с. 1799.
- Батулев В. Н., Лаптий С. В. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 475.
- Куценко О. М., Храновский В. А., Гриценко Т. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 579.
- Saito Y., Nansai S., Kinoshita S. Polymer J., 1972, v. 3, № 2, p. 113.
- Агоян Е. Г. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 9, с. 691.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
16.I.1985

**IR-SPECTROSCOPIC AND X-RAY STUDIES
OF MODEL ALIPHATIC URETHANES**

Atovmyan Ye. G., Alimova L. L., Filipenko O. S.

S u m m a r y

Basing on identity of IR-spectra low-molecular diurethanes are choosen as models of fragments of the polymer chain of crystalline aliphatic polyurethanes. (Hexamethylene-1,6-)bisdecylurethane and (hexamethylene-1,6-)bisethylurethane have been studied by X-ray analysis. All bonds lengths and valent angles, chain conformations and packing in a crystal were determined. The bands reference in IR-spectra of polyurethanes was defined more precisely.