

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И СТРУКТУРЫ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Методом ИК спектроскопии исследованы фторированные пенополиуретаны, проведены модельные расчеты частот и форм нормальных колебаний, установлены спектральные критерии, позволяющие судить о характере фторзамещения в полимере.

В последнее время в связи с нарастанием экологических проблем на первый план выходит создание новых методик и материалов, позволяющих снизить степень вредного воздействия техногенных факторов на окружающую среду. Ячеистое строение пенополиуретанов, содержащих, как гидрофобные, так и гидрофильные группы позволяет создавать на их основе эффективные сорбирующие фильтры [1]. Сорбционные материалы, получаемые на основе пенополиуретанов, обладают высокими эксплуатационными характеристиками. Дополнительная модификация поверхностной структуры, методом прямого фторирования, позволяет улучшить их сорбционные свойства [2].

В процессе фторирования происходит замещение водорода фтором, атомный радиус которого значительно превышает атомный радиус водорода, вследствие чего вероятно существенное изменение пространственного строения полимера. В зависимости от условий процесса фторирования возможно замещение атомов водорода на фтор в различных структурных группах. Применение методов колебательной спектроскопии позволяет выявить критерии, по которым можно судить о характере F-замещения. При этом следует учитывать смешанный характер большинства колебаний в полимерах, что требует использования теоретических методов анализа колебательных спектров.

Поскольку применение *ab initio* метода для моделирования структурных и спектральных характеристик большого числа моделей фторированных соединений требует значительных вычислительных ресурсов, для проведения расчетов использовался полуэмпирический метод PM3. Проведены квантово-химические расчеты равновесных структур и колебательных спектров метилфенилкарбамата (МФК) (рис.1) и его фторзамещенных аналогов. Для оценки точности расчетов колебательных характеристик предварительно проведен сравнительный анализ результатов расчета ИКС МФК данным методом и методом DFT B3LYP/сс-pVDZ [3]. Оценка отношения  $\nu_{\text{теор.}}/\nu_{\text{экс.}}$  для метода PM3 показала (для DFT данное соотношение близко к 1 для всей области нормальных колебаний), что в области  $3200\text{--}700\text{ см}^{-1}$  оно находится в пределах  $0,95\div 1,05$ , за исключением частоты  $1981\text{ см}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N})$ ), для которой данная величина составляет 1,15. Расчеты спектральных характеристик МФК фторзамещенного по азоту, бензольному кольцу и алифатической группировке выполнялись при помощи прикладной квантово-химической программы GAMESS [4].

Для фторзамещенной молекулы МФК найдены равновесные конфигурации при замещении одного атома водорода NH-группы (замещение в позиции 1),  $\text{C}_6\text{H}_5$ -группы (замещение в позициях 4- 5- 6-) и  $\text{CH}_3$ -группы (7-замещение); двух (2,6- 3,6- 3,5-, 1,6-, 1,4-, 1,2-, 1,7-замещения) трех (1,2,6-, 7,8,9-замещения), четырех (1,7,8,9-замещение), пяти (2,3,4,5,6-замещение) и шести атомов водорода (1,2,3,4,5,6-замещение). Следует отметить, что при замещении атомов водорода бензольного кольца в позициях близких к уретановой группе, метод PM3 дает большие значения углов выхода последней из плоскости кольца, по сравнению с B3LYP/сс-pVDZ [3], что по всей вероятности вызвано особенностями параметризации данного полуэмпирического метода. Но и в том и другом случае дополнительное фторирование NH-группы приводит к значительному повороту уретановой группы. В частности при замещении в позициях 1,2,3,4,5,6-, угол

выхода данной группы составляет  $87^\circ$ , что превышает значение  $60^\circ$ , полученное методом DFT. При этом, при увеличении угла выхода уретановой группы из плоскости кольца происходит существенное изменение форм НК, особенно в длинноволновой области спектра, где имеет место смешивание плоских и неплоских деформационных колебаний.

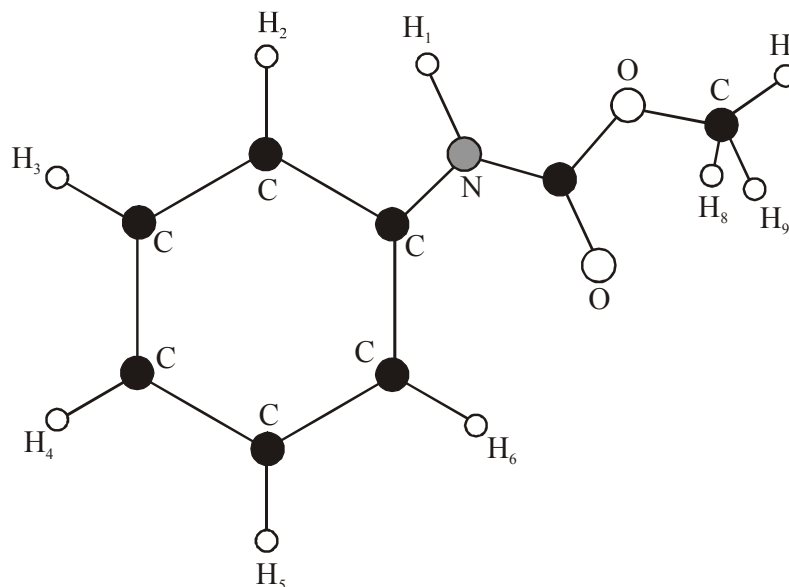


Рисунок 1. Равновесная конфигурация метилфенилкарбамата с нумерацией атомов водорода.

Проведенный анализ распределения потенциальной энергии по естественным координатам (РПЭ), показал, что большинство колебаний являются смешанными, особенно это характерно для длинноволновой области спектра. При замещении водорода на F при атоме азота наибольший вклад координата растяжения связи C–F вносит в колебания с частотами 1161 (48%), 1086 (25%), 1151 (19%)  $\text{см}^{-1}$ . При этом достаточной для аналитических целей интенсивностью обладает лишь частота 1086  $\text{см}^{-1}$ . В соединениях, замещенных по бензольному кольцу, значения частот зависят от взаимного расположения заместителей, что ранее было показано при анализе различных замещенных диоксибензолов. Но общим для всех типов замещения в бензольном кольце является появление дополнительных полос в области проявления валентных и деформационных колебаний кольца, что связано со смешиванием данных колебаний с колебаниями связей C–F, и смещение полос в коротковолновую область спектра. При этом для монозамещенных МФК наиболее характеристичными являются среднее по интенсивности валентное колебание в области 1660–1680  $\text{см}^{-1}$  (вклад  $q(\text{C–F})$  составляет 30–35%), а также малоинтенсивное деформационное колебание в области 460–480  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta(\text{C=C–F}) \sim 50\%$ ). Для дважды замещенных соединений спектр более сложен и значения частот и РПЭ варьируются в зависимости от положения F-заместителей в кольце. Наиболее характеристичны валентные колебания в области 1620–1670 и 1690–1730  $\text{см}^{-1}$  ( $\sim 30\text{--}40\%$   $q(\text{C–F})$ ) и деформационные в области 340–350, 380–400  $\text{см}^{-1}$  (19–34%  $\delta(\text{C=C–F})$ ). При замещении H на F в метаположении проявляется довольно интенсивная полоса с максимумом при 1310  $\text{см}^{-1}$  ( $37q(\text{C–F})+35q(\text{C–C})$ ), которую можно использовать для идентификации данного взаимного положения атомов фтора. Для полностью замещенного по кольцу МФК координата  $q(\text{C–F})$  вносит вклад в целый ряд колебаний – 1175, 1374, 1454, 1478, 1592, 1709, 1760, 1780  $\text{см}^{-1}$  (вклад  $q(\text{C–F})$  составляет 24–56%). В области деформационных колебаний  $\delta(\text{C=C–F})$  проявляется при 339, 345, 348, 364, 385, 426  $\text{см}^{-1}$  (вклад координаты 11–44%). Частоты 348, 1374, 1454, 1478 проявляются со средней интенсивностью, достаточной для аналитических целей. Для полностью замещенного МФК характерно проявление колебания с частотой 431  $\text{см}^{-1}$ , отвечающего по форме

изменению торсионных углов ( $58\% \tau(\text{F}-\text{C}=\text{C}=\text{C})+27\% \tau(\text{F}-\text{C}=\text{C}-\text{N})$ ). Данная частота могла бы быть аналитической, но поскольку обладает малой интенсивностью, использование ее в этих целях представляется затруднительным.

При замещении Н на F в алкильной группировке наибольший вклад координаты  $q(\text{CF})$  характерен для достаточно интенсивных колебаний с частотами  $1548 \text{ см}^{-1}$  ( $54\%$ ) и  $1555 \text{ см}^{-1}$  ( $19\%$ ). Деформационные колебания с участием F происходят при  $941 \text{ см}^{-1}$  ( $48 \delta(\text{H}-\text{C}-\text{F})+48 \delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$ ) и  $1004 \text{ см}^{-1}$  ( $47\delta(\text{H}-\text{C}-\text{F})+45 \delta(\text{O}-\text{C}-\text{H})$ ), но они проявляются с несколько меньшей интенсивностью. В более длинноволновой области при  $431 \text{ см}^{-1}$  проявляется деформационное колебание  $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{F})$  ( $48\%$ ). В случае полностью замещенной алкильной группы проявляются достаточно интенсивные колебания  $1663 \text{ см}^{-1}$  ( $76\%q(\text{CF})$ ),  $1618 \text{ см}^{-1}$  ( $22\%q(\text{CF})$ ),  $1428 \text{ см}^{-1}$  ( $20\%q(\text{CF})$ ). В длинноволновой области наибольшей интенсивностью обладают колебания  $509 \text{ см}^{-1}$  ( $34\delta(\text{FCF}) + 20\delta(\text{OCF})$ ),  $446 \text{ см}^{-1}$  ( $34\delta(\text{FCF})+18\delta(\text{OCF})$ ),  $326$  ( $62\delta(\text{OCF})+20\delta(\text{FCF})$ )  $\text{см}^{-1}$ .

В области  $1160-1190 \text{ см}^{-1}$  проявляются достаточно интенсивные полосы, относящиеся к смешанным колебаниям с участием растяжения связи C-F, причем данные полосы проявляются со значительной интенсивностью при одновременном F-замещении в группе NH и бензольном кольце. Следует также отметить, что увеличение числа замещений, как в бензольном кольце, так и в алкильной группе приводит к длинноволновому сдвигу торсионных колебаний, но анализ данной области затруднен из-за сильного смешивания колебаний и их низкой интенсивности.

Нужно иметь в виду, что на практике при анализе колебательных спектров фторированных полиуретанов применить все найденные спектральные критерии не представляется возможным в силу сложности спектров полимеров и большой полуширины колебательных полос, однако проведенный теоретический анализ позволил сделать определенные выводы о структуре исследованных фторированных образцов.

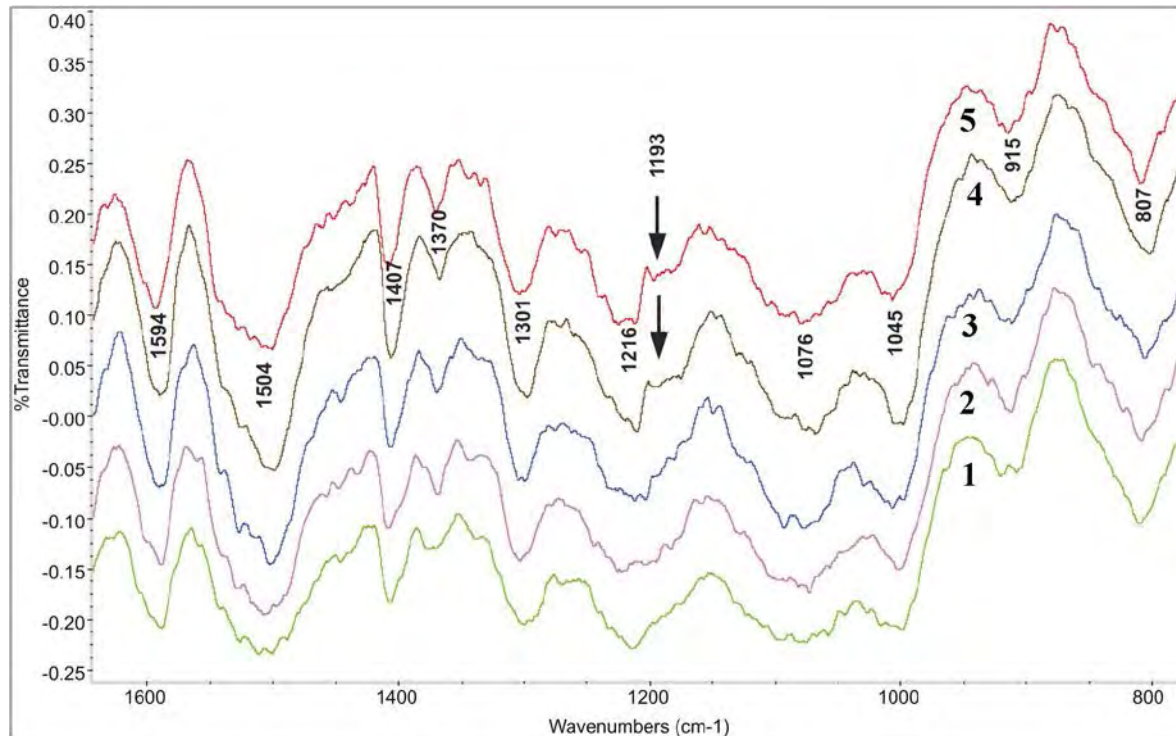


Рисунок 2. ИКС ППУ в зависимости от времени фторирования (t) и концентрации  $\text{F}_2$ : 1 – ППУ; 2 – ППУ +  $10\% \text{ F}_2 + 90\% \text{ He}$  ( $t=5$  мин); 3 – ППУ +  $3\% \text{ F}_2 + 97\% \text{ He}$  ( $t=10$  мин); 4 – ППУ +  $3\% \text{ F}_2 + 97\% \text{ He}$  ( $t=10$  мин); 5 – ППУ +  $20\% \text{ F}_2 + 80\% \text{ He}$  ( $t=5$  мин).

На рисунке 2 приведены ИКС образцов пенополиуретана, в зависимости от времени фторирования и концентрации  $\text{F}_2$ . ИК-спектры образцов PPU регистрировались на

спектрофотометре Specord IR-75 и Фурье-спектрофотометре Bruker-Vertex-70 в области 4000–50 см<sup>-1</sup> с разрешающей способностью 2 см<sup>-1</sup>. Образцы полимера предварительно охлаждали в жидком азоте, а затем перетирали в агатовой ступке вместе с КВг и гексаном до полного его испарения, полученные порошки запрессовывались в диски.

Анализ ИКС образцов показал, что изменения в спектрах, происходящие при фторировании образцов, хорошо видны, прежде всего, в области 1000–1300 см<sup>-1</sup>, где проявляются смешанные колебания с участием растяжения связи N–F, причем, как показали расчеты нормальных колебаний, достаточной интенсивностью данные полосы обладают в случае одновременного замещения на F водородов бензольного кольца и группы N–H. Как видно из рисунка 2, увеличение времени фторирования от образца 2 к 5 приводит сначала к появлению, а затем к увеличению интенсивности полосы в области 1196 см<sup>-1</sup>, что может свидетельствовать об одновременном замещении водородов на F как в NH-группе, так и в бензольном кольце.

#### Список литературы

1. *Дмитриенко, С. Г.* Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе [Текст] / С.Г.Дмитриенко, В.В.Апяри // Москва, Красанд. – 2009.
2. *Харитонов, А. П.* Фторполимеры: состояние отечественной химии фторполимеров, перспективы развития [Текст] / А.П.Харитонов, Б.А.Логинов // Российский химический журнал.– 2008.– т. LI.– № 3.– С. 106 – 111.
3. *Шундалов, М. Б.* Квантово-химический анализ колебательных спектров молекулы метилфенил карбамата [Текст] / М.Б.Шундалов, Г.А.Пицевич, М.А.Ксенофонов, Д.С.Умрейко // Журн. прикл. спектр.– 2009.– Т. 76.– № 4.– С. 486 – 492.
4. <http://www.ms.gameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.

By methods of IR spectroscopy fluoride substituted polyurethanes are investigated, the model calculations of normal vibration frequencies and forms are carried out, the spectral criteria allowing to judge about character of F-substitution in polymer are established.

*Бобкова Е.Ю.*, с.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, к.ф.-м.н., Минск, Беларусь, e-mail; [lab\\_dozator@mail.ru](mailto:lab_dozator@mail.ru).

*Василевская Л.Н.*, н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, Минск, Беларусь, e-mail; [lab\\_dozator@mail.ru](mailto:lab_dozator@mail.ru).

*Островская Л.Е.*, в.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, к.х.н., Минск, Беларусь, e-mail; [lab\\_dozator@mail.ru](mailto:lab_dozator@mail.ru).

*Умрейко Д.С.*, г.н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, д.ф.-м.н., профессор, Минск, Беларусь, e-mail; [lab\\_dozator@mail.ru](mailto:lab_dozator@mail.ru)

*Шкрядова Н.А.* н.с. НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ, Минск, Беларусь, e-mail; [lab\\_dozator@mail.ru](mailto:lab_dozator@mail.ru).